LA

THERMODYNAMIQUE

ET

SES PRINCIPALES APPLICATIONS.

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

LA

THERMODYNAMIQUE

ET

SES PRINCIPALES APPLICATIONS,

PAR

J. MOUTIER,

EXAMINATEUR A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

Quai des Augustins, 55.

1885

LA

THERMODYNAMIQUE

ET

SES PRINCIPALES APPLICATIONS.

Dans un petit écrit, publié en 1872 sous le titre d'*Éléments de Thermodynamique,* j'avais essayé de résumer les principes de la Théorie mécanique de la chaleur et de réunir les formules les plus importantes, dans le but de répandre l'usage d'une science qui intéresse à la fois l'étude des phénomènes naturels et l'art de l'ingénieur.

Depuis une douzaine d'années, le champ de la Thermodynamique s'est beaucoup agrandi; les applications sont devenues plus nombreuses. Le fleuve qui porte les idées nouvelles a élargi son cours et s'est infiltré peu à peu dans les terres voisines : les riverains s'émeuvent à la vue de cette crue progressive et s'inquiètent de la marche des eaux.

Si l'influence de la Théorie des effets mécaniques de la chaleur sur les progrès de la Physique générale et des sciences voisines ne peut être contestée aujourd'hui, il faut reconnaître cependant que les principes fondamentaux de cette théorie sont encore peu répandus, et que les applications de la théorie

sont encore peu connues en dehors d'un milieu trop restreint. La notion de l'équivalent mécanique de la chaleur est à peu près la seule qui ait fait son chemin : elle doit ce succès à la simplicité de son principe.

Le retard qu'éprouve l'expansion de la Thermodynamique doit être attribué à la forme même sous laquelle la théorie est ordinairement présentée. L'appareil mathématique des Traités didactiques et des Mémoires spéciaux inspire une sorte d'effroi, qui éloigne de la Théorie de la chaleur et fait le vide autour d'elle. Cette crainte doit disparaître; chaque jour amène de nouveaux rapprochements entre la chaleur et les sciences voisines; les applications se multiplient et les liens se resserrent d'une façon plus étroite. Si l'on veut rendre l'alliance plus solide, il faut songer à baisser les barrières et à ouvrir les portes aux regards qui veulent lire derrière les formules.

Il n'est personne qui s'occupe de Thermodynamique à qui l'on n'ait posé souvent les questions suivantes :

Qu'est-ce que la Thermodynamique?
Quel est son but?
Quelle est son utilité?
Quelles sont ses principales applications?

Ce Livre a été composé pour essayer de répondre à ces questions.

Villers-sous-Saint-Leu, septembre 1884.

PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE I.

THERMOMÉTRIE.

Température. — Échelle des températures. — Thermomètres à mercure, à air. — Dilatation des corps solides et liquides. — Courbes de dilatation. — Coefficients de dilatation. — Loi de proportionnalité. — Comparaison des thermomètres.

§ 1.

Les corps se présentent à nous sous trois états. Les solides, les liquides et les gaz offrent un ensemble de propriétés communes : sous chacun de ces états, un corps soumis à l'action de la chaleur change de volume.

Une barre métallique s'allonge si on la chauffe et se raccourcit si on la refroidit. La dilatation devient très sensible en opérant avec un fil métallique. On tend le fil horizontalement et l'on fixe les extrémités : on fait passer ensuite dans le fil un courant électrique. Le fil se courbe à mesure qu'il s'échauffe : la longueur du fil augmente.

Si l'œil peut suivre facilement l'allongement qu'éprouve un fil métallique très fin traversé par un courant électrique, il

faut employer des appareils délicats pour mettre en évidence, dans la plupart des cas, la dilatation qu'éprouvent les corps solides sous l'influence de la chaleur.

Les dilatations des corps solides, bien que très faibles, correspondent à des efforts mécaniques considérables. Lorsqu'une barre métallique est encastrée à ses extrémités, les alternatives de chaleur ou de froid, auxquelles la barre est soumise, mettent en jeu, aux points d'encastrement, des forces considérables, qui tendent à éloigner ou à rapprocher les points d'encastrement. L'existence de ces forces entraînerait un danger pour la stabilité des charpentes métalliques, si l'on n'avait soin d'en tenir rigoureusement compte.

Les liquides se dilatent également sous l'influence de la chaleur. L'huile, le pétrole augmentent de volume d'une manière très sensible. Lorsque ces liquides sont enfermés en vase clos, la chaleur peut déterminer une pression contre les parois des vases, suffisante pour en amener la rupture.

Les gaz sont encore plus dilatables que les liquides. Si l'on enferme un gaz dans un ballon de verre terminé par un tube dans lequel peut se mouvoir une petite colonne liquide, la chaleur de la main est suffisante pour produire un déplacement très sensible de l'index liquide.

En général, les corps se dilatent lorsqu'ils sont soumis à l'influence de la chaleur : cette propriété n'est pas absolue. L'expérience a montré que certains corps, dans certaines conditions particulières, se contractent sous l'influence de la chaleur. Si l'on tient compte de cette propriété, on peut dire, d'une manière absolument générale, que tous les corps changent de volume sous l'influence de la chaleur.

Les corps changent également de volume par l'effet des variations de la pression extérieure.

La compressibilité des liquides est très faible : elle ne peut être appréciée qu'avec des appareils très sensibles. Le volume de l'eau diminue des 46 millionièmes du volume primitif pour un accroissement de pression égal à la pression atmosphérique, c'est-à-dire lorsque la pression extérieure s'accroît de 10333 kilogrammes par mètre carré de surface. Les corps solides sont encore moins compressibles que les liquides, d'une manière générale.

A moins d'exercer des pressions considérables sur les solides ou les liquides, lorsque l'on soumet en même temps ces corps à l'action de la chaleur, il n'est pas utile de tenir compte en général des variations de la pression extérieure. Il n'en est pas de même pour les gaz.

Les volumes occupés par une même masse de gaz sont à peu près en raison inverse des pressions supportées par le gaz. Si l'on prend un volume de gaz sous la pression de l'atmosphère, ce volume se réduit à peu près à la moitié lorsque le gaz est soumis à une pression de deux atmosphères. Il est donc nécessaire, lorsque l'on observe la dilatation d'un gaz, de tenir compte des variations que peut éprouver la pression extérieure.

Si l'on suppose, d'une manière générale, la pression extérieure constante, la variation de volume, que les corps peuvent éprouver, résulte de l'action de la chaleur.

La notion de *température* découle de cette propriété générale.

Lorsqu'un corps soumis à une pression extérieure constante conserve le même volume, on exprime ce fait en disant que la température du corps reste constante.

Lorsque l'on met en présence deux corps différents, sous une pression extérieure constante, on dit que les deux corps

sont *en équilibre de température* ou bien *à la même température,* lorsque l'on n'observe aucun changement de volume de l'un des deux corps mis en présence.

Supposons, par exemple, que l'on enferme du mercure dans un réservoir de verre terminé par un tube étroit s'ouvrant dans l'atmosphère. Tant que la pression extérieure reste constante, si le niveau du mercure dans le tube de verre demeure invariable, la température du mercure est constante. Si l'on plonge ce petit appareil dans un bain d'eau, sans que l'on observe un changement de niveau du mercure, l'eau et le mercure sont à la même température.

On a pu constater ainsi une propriété remarquable relative à tout changement d'état physique, soit la fusion, soit la vaporisation.

Prenons pour exemple la fusion de la glace. On place de la glace dans un vase dont le fond est muni d'une ouverture qui permet à l'eau liquide de s'écouler : on dispose à l'intérieur de la glace le petit appareil contenant le mercure. Le niveau du mercure reste le même pendant toute la durée de la fusion de la glace : il faut en conclure que la glace fond à une température constante.

On peut répéter la même expérience pour le phosphore, pour tous les corps solides qui éprouvent la fusion. Pendant la fusion de chacun de ces corps, le niveau du mercure occupe une position particulière et invariable : chacun de ces corps fond à une température constante, propre à chacun des corps.

La même propriété se retrouve dans les phénomènes d'ébullition; mais ici il faut tenir compte de la pression extérieure qui exerce une influence marquée sur l'ébullition.

Lorsque l'eau bout sous une pression déterminée, on peut constater, par le même procédé, que la température de la vapeur reste constante pendant la durée de l'ébullition : lorsque le mercure est placé dans la vapeur d'eau, le niveau du mer-

cure reste invariable. Si l'on fait varier la pression extérieure, à chaque pression correspond une position particulière du mercure : à chaque pression correspond une température d'ébullition particulière pour chaque liquide.

En choisissant des corps solides qui éprouvent la fusion, en choisissant des liquides qui entrent en ébullition et en faisant varier la pression extérieure dans ce dernier cas, on obtiendra une série de températures de fusion, de températures d'ébullition sous diverses pressions; on formera une *échelle de températures*. Cette échelle sera *discontinue*.

Une pareille échelle n'est pas sans utilité. Chaque température de fusion, chaque température d'ébullition sous une pression déterminée, fournissent autant de repères fixes et invariables, dont l'emploi peut être fort utile.

C'est ainsi que MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost, dans leurs recherches sur les densités de vapeur aux températures élevées, ont adopté comme points de repère les températures d'ébullition du mercure, du soufre, du cadmium et du zinc sous la pression de l'atmosphère.

On peut remplacer cette échelle de températures discontinue par une échelle continue.

A chaque température de fusion, à chaque température d'ébullition, correspondent des positions particulières du mercure, au moins dans les limites de température où le mercure conserve l'état liquide. Le déplacement du niveau du mercure s'effectue d'une manière continue; la dilatation du mercure peut servir à former une échelle continue de températures, si l'on définit d'une manière arbitraire la température du mercure pour chaque position du niveau du mercure.

Pour plus de simplicité, nous supposerons que le tube étroit contenant le mercure ait une forme exactement cylindrique.

Portons le mercure dans la glace fondante; marquons zéro au point où s'arrête le mercure.

Portons ensuite le mercure dans la vapeur d'eau, lorsque l'eau bout sous la pression d'une atmosphère : marquons 100 au point où s'arrête le mercure.

Les deux points zéro et 100 sont les deux points fixes de l'instrument.

On laisse refroidir le mercure et à une température arbitraire on divise l'intervalle des deux points fixes en 100 *parties égales, puis on prolonge les divisions au delà des points fixes.*

On appelle *température en degrés centigrades* le numéro de la division à laquelle s'arrête le mercure. Lorsque le mercure s'arrête à la division 30, on dit que la température de l'instrument est 30 degrés centigrades. L'instrument ainsi gradué est propre à la mesure des températures définies ainsi d'une façon complètement arbitraire : c'est le thermomètre à mercure à échelle centigrade.

Les températures de fusion, les températures d'ébullition des divers corps peuvent être évaluées, au moyen de ce thermomètre, en degrés centigrades. Le thermomètre à mercure fixe, en outre, toutes les températures intermédiaires.

§ 2.

Il ne suffit pas d'avoir construit un thermomètre à mercure. Si l'on construit divers thermomètres à mercure en suivant le même procédé, on doit se poser cette question :

Ces divers thermomètres indiqueront-ils la même tempéra-

ture, en dehors des points fixes, lorsqu'ils seront en équilibre de température ou, en d'autres termes, les thermomètres à mercure sont-ils comparables?

On peut remplir tous les thermomètres avec le mercure purifié par les méthodes qu'enseigne la Chimie : le mercure pur est un liquide bien déterminé. Il n'en est pas de même du verre qui renferme le mercure.

Le verre est un mélange en proportions variables de diverses substances que l'on peut considérer comme une combinaison de la silice avec différentes bases, la soude ou la potasse, la chaux, quelquefois l'alumine et l'oxyde de fer. Le cristal est une combinaison de la silice avec l'oxyde de plomb et la potasse : le cristal de Choisy-le-Roi contient, en outre, de petites quantités de chaux, de soude et d'alumine.

La dilatation du verre ou du cristal varie non seulement avec la composition chimique, mais encore avec le mode du travail. Regnault a reconnu que le verre blanc et le verre vert en tubes se dilatent plus que les mêmes verres soufflés en boule. L'inverse a lieu pour le cristal : le cristal soufflé en boule est plus dilatable que les tubes de cristal.

Chaque espèce de verre ou de cristal représente ainsi un corps particulier, qui se dilate suivant une loi qui lui est propre; cette dilatation du verre, quoique beaucoup plus faible que la dilatation du mercure, n'est pas sans influence sur les indications du thermomètre à mercure.

La dilatation que l'on observe en échauffant le mercure contenu dans une enveloppe de verre provient de l'excès de la dilatation du mercure sur la dilatation de l'enveloppe de verre. Entre zéro et 100 degrés, la dilatation du mercure a une valeur invariable; entre ces mêmes limites de température, la dilatation de l'enveloppe de verre dépend de sa composition chimique ou de la façon dont le verre a été travaillé.

Il en résulte que deux thermomètres à mercure, construits

avec des verres différents et gradués de la même manière, peuvent ne pas marcher d'accord en dehors des points fixes. Les indications des deux instruments peuvent différer fort peu ; mais, comme il est possible de fractionner le degré centigrade et d'apprécier de faibles différences de température, il faut reconnaître que les thermomètres à mercure ne sont pas exactement comparables.

On peut remplacer le mercure par un autre liquide; le même inconvénient subsiste, mais à un degré d'autant moindre que la dilatation du liquide est plus considérable, par rapport à la dilatation du verre. Sans faire disparaître complètement le défaut de comparabilité des thermomètres, on l'atténuera dans une proportion d'autant plus forte, que l'on choisira un liquide plus dilatable.

Les gaz ont, à cet égard, un avantage marqué sur les liquides : la dilatation des enveloppes de verre est négligeable devant la dilatation des gaz.

L'air renfermé dans un réservoir terminé par un tube étroit, limité par un index liquide, peut être employé avec avantage comme thermomètre.

Cet instrument est gradué comme le thermomètre à mercure. On détermine les points fixes en plaçant successivement le thermomètre à air dans la glace fondante et dans la vapeur d'eau en ébullition, sous la pression de l'atmosphère. On note les positions de l'index liquide dans les deux cas; on divise ensuite l'intervalle compris entre ces deux points en 100 parties égales, et on prolonge la graduation de part et d'autre des points fixes.

Ce thermomètre à air présente un inconvénient : le volume du gaz varie à la fois avec la température et avec la pression. Pour estimer les températures, il faut tenir compte de la pres-

sion extérieure. On peut s'affranchir de cette difficulté en mettant à profit une propriété des gaz.

Lorsque l'on échauffe une masse constante de gaz, de manière que le volume occupé par le gaz demeure invariable à mesure que la température s'élève, la pression exercée par le gaz sur l'enveloppe qui le renferme augmente avec la température. Les variations de pression qu'éprouve une masse gazeuse, maintenue sous volume constant, par le fait des variations de température, peuvent servir à mesurer les températures.

On place le réservoir de verre contenant l'air dans la glace fondante, et l'on note la position de l'index liquide lorsque la pression extérieure est égale à une atmosphère. Cette position de l'index sera un point de repère fixe et invariable.

On porte ensuite l'instrument dans la vapeur d'eau bouillante. lorsque l'ébullition se produit sous la pression d'une atmosphère : l'air se dilate. On exerce une pression extérieure suffisante pour ramener l'index liquide au point de repère. L'expérience apprend que le gaz supporte alors une pression égale à $1^{atm},367$.

Cette détermination suffit pour graduer l'instrument.

Conservons l'échelle centigrade : prenons toujours pour zéro la température de la glace fondante, pour le point 100 la température de la vapeur d'eau en ébullition sous la pression d'une atmosphère. En passant de zéro à 100 degrés, la pression supportée par l'air sous volume constant a passé de 1^{atm} à $1^{atm},367$: l'accroissement de pression est $0^{atm},367$. La centième partie de ce nombre ou $0^{atm},00367$ représente l'accroissement de pression qui correspond au degré centigrade de ce thermomètre.

La mesure des températures est alors ramenée à la mesure des pressions que supporte une masse d'air maintenue sous volume constant aux diverses températures. Ces pressions s'estiment aisément au moyen de colonnes de mercure.

Le thermomètre à air sous volume constant, chargé d'air à zéro sous la pression d'une atmosphère, est le thermomètre *normal*. C'est en degrés de ce thermomètre que sont évaluées toutes les températures dans les recherches ultérieures.

Le thermomètre normal ne se prête pas toujours commodément aux expériences. On peut employer avec avantage, dans beaucoup de cas, les thermomètres à mercure, mais à une condition : la marche de chaque thermomètre à mercure doit être comparée, au moyen d'expériences préalables, à la marche du thermomètre normal.

Le thermomètre normal et un thermomètre à mercure, nécessairement d'accord aux points fixes zéro et 100 degrés, peuvent être en désaccord en dehors de leurs deux points fixes. L'expérience seule peut prononcer à cet égard.

Les températures étant une fois définies, au moyen du thermomètre normal, il est possible d'étudier l'influence de la température sur les phénomènes physiques, en particulier sur les dilatations, qui sont liées d'une façon très étroite avec la notion même de température.

§ 3.

Supposons qu'il s'agisse d'abord de corps solides ou liquides. Le volume de ces corps n'est pas modifié sensiblement par les variations de la pression extérieure : on pourra donc étudier la dilatation des corps placés dans l'air, sans avoir à se préoccuper des variations de la pression atmosphérique.

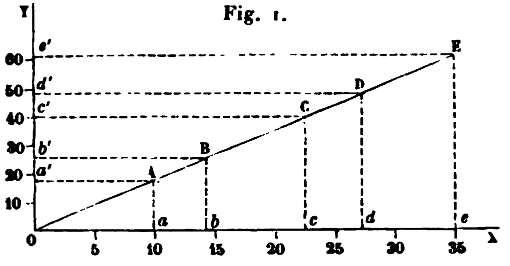
L'étude de la dilatation se réduit à mesurer les volumes occupés par le corps à diverses températures. Lorsque l'on a recueilli un certain nombre d'observations, on peut les représenter au moyen d'un tracé graphique.

Supposons, pour fixer les idées, le Tableau suivant d'opérations :

Températures.	Volumes.
°	
0	1,0000
10	1,0018
14	1,0025
22	1,0040
27	1,0049
35	1,0063

En passant de zéro à chacune des températures qui suivent,

Fig. 1.



les variations de volume ou les dilatations sont proportionnelles aux nombres contenus dans le Tableau suivant :

		Dilatations multipliées par 10000.
	°	
De zéro à	10	18
	14	25
	22	40
	27	49
	35	63

Pour représenter la loi de dilatation, traçons deux droites OX, OY (*fig.* 1) rectangulaires que nous appellerons deux *axes*.

Portons sur l'axe OX des longueurs proportionnelles aux températures

$$10, 14, 22, 27, 35.$$

L'échelle est arbitraire. Si l'on a choisi, par exemple, une longueur de 2 millimètres pour représenter un degré, les diverses températures sont alors représentées par les longueurs suivantes :

$$\begin{aligned} Oa &= 10 \times 2^{mm}, \\ Ob &= 14 \times 2, \\ Oc &= 22 \times 2, \\ Od &= 27 \times 2, \\ Oe &= 35 \times 2. \end{aligned}$$

Portons sur l'axe OY des longueurs proportionnelles aux dilatations multipliées par le nombre 10000,

$$18, 25, 40, 49, 63.$$

L'échelle est arbitraire. Si l'on a choisi, par exemple, une longueur de 10 millimètres pour représenter 5 unités de la série précédente, les diverses dilatations, multipliées précédemment par le nombre 10000, sont alors représentées par les longueurs suivantes :

$$\begin{aligned} Oa' &= \tfrac{1}{2} \times 18^{mm}, \\ Ob' &= \tfrac{1}{2} \times 25, \\ Oc' &= \tfrac{1}{2} \times 40, \\ Od' &= \tfrac{1}{2} \times 49, \\ Oe' &= \tfrac{1}{2} \times 63. \end{aligned}$$

Par les points a, b, c, d, e menons des parallèles à l'axe OY. Par les points a', b', c', d', e' menons des parallèles à l'axe OX. Ces droites se coupent deux à deux en des points A, B, C, D, E.

Le point A est le sommet d'un rectangle ayant pour côtés Oa

et Oa'. Ces deux longueurs sont appelées les *coordonnées* du point A : la droite Oa est appelée l'*abscisse* du point A ; la droite Oa' est appelée l'*ordonnée* du point A. Le point B a pour coordonnées Ob et Ob', pour abscisse Ob, pour ordonnée Ob' : de même pour les autres points. Le point O, intersection des deux axes OX et OY, est appelé l'*origine des coordonnées*.

Lorsque les points A, B, C, D, E ont été ainsi obtenus, on joint ces points successivement : on obtient alors une ligne brisée OABCDE. La forme de cette ligne fournit, en général, un premier renseignement sur la valeur des expériences qui ont servi à étudier la dilatation.

La dilatation d'un corps par la chaleur est un phénomène continu, qui doit se traduire par une certaine régularité de la ligne brisée OABCDE. S'il était possible de multiplier indéfiniment les observations, ou s'il était possible de mesurer les volumes occupés par le corps à des températures aussi rapprochées qu'on peut l'imaginer, la suite des points analogues aux points A, B, C, ... formerait une courbe continue, qui devrait présenter *à l'œil* une certaine régularité.

Lorsque la ligne brisée manque de régularité, il faut en conclure, d'une manière générale, que la méthode expérimentale comporte des causes d'erreur. La ligne brisée permet d'établir une première discussion des expériences. Quelquefois l'un des points s'écarte notablement des points voisins ; ce point correspond évidemment à une erreur d'observation. D'autres fois l'ensemble des points présente une disposition à peu près régulière : la méthode d'observation mérite confiance. Il est alors avantageux de remplacer la ligne brisée par une courbe continue, tracée *de sentiment*, qui passe par un certain nombre de points en laissant de chaque côté un certain nombre de points.

La courbe ainsi tracée est ce que l'on appelle la *courbe de*

dilatation; elle représente un ensemble de valeurs moyennes de toutes les dilatations observées.

Dans l'exemple qui a été choisi et qui se rapporte à la dilatation du mercure, les points A, B, C, D, E sont sensiblement en ligne droite : la courbe de dilatation se réduit à une ligne droite.

Cela n'est vrai pour le mercure que dans les basses températures. Si l'on prend les observations non plus entre zéro et 35 degrés, mais bien entre zéro et 350 degrés, entre zéro et une température voisine de la température d'ébullition du mercure sous la pression de l'atmosphère, la courbe de dilatation s'élève plus rapidement que la ligne droite : elle est représentée par la *fig.* 2.

Dans cette figure, l'ordonnée Aa représente la dilatation du mercure entre zéro et une température représentée par l'abscisse Oa.

Entre zéro et 35 degrés, la courbe de dilatation du mercure se réduit à une ligne droite : la dilatation du mercure entre zéro et une température quelconque est proportionnelle à la température comptée à partir de zéro ou à l'accroissement de la température.

La dilatation du mercure pour une élévation de température d'un degré est facile à obtenir. La dilatation du mercure entre zéro et 35 degrés est égale à 0,0063; en divisant ce nombre par 35, le quotient 0,00018 représente la dilatation du mercure pour un degré centigrade : ce nombre s'appelle le *coefficient de dilatation* du mercure.

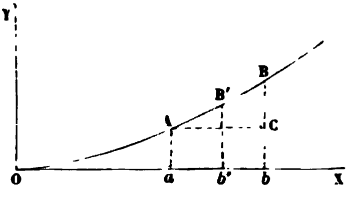
La notion de coefficient de dilatation peut s'étendre au cas où la loi de dilatation est représentée par une ligne courbe.

Soit OAB (*fig.* 2) une courbe de dilatation. La portion de courbe AB représente la loi de dilatation entre les températures O*a* et O*b*. Si l'on mène par le point A une parallèle AC à l'axe des abscisses OX, la différence des ordonnées B*b* et A*a* ou BC représente la différence des dilatations entre les températures O*a* et O*b*.

Pour une différence de températures représentée par *ab*, la différence des dilatations est représentée par BC. La différence des dilatations pour une élévation de température d'un degré a pour valeur moyenne, dans l'intervalle de températures représenté par *ab*, le quotient obtenu en divisant la différence des dilatations que représente la ligne BC, par la différence des températures que représente la ligne *ab*.

Cette quantité s'appelle le *coefficient moyen* de dilatation

Fig. 2.



du mercure entre les deux températures considérées. L'usage de ce coefficient est souvent fort commode : cela revient à remplacer l'arc de courbe AB par la corde qui joint les deux points A et B.

La substitution de la corde à l'arc correspond à une erreur, qui dépend évidemment de la forme de la courbe et de la grandeur de l'arc pris sur cette courbe. Pour une courbe donnée, l'erreur est d'autant plus faible que l'arc AB a une plus petite étendue.

Si l'on prend un arc AB′ inférieur à l'arc AB, l'arc AB′ sera d'autant plus fidèlement représenté par sa corde que le point

B′ sera plus voisin du point A. Le coefficient moyen de dilatation du mercure entre les températures représentées par O*a* et O*b*′ diffère du coefficient moyen de dilatation du mercure entre les températures représentées par O*a* et O*b*.

Si l'on suppose que le point B′ se rapproche indéfiniment du point A, ou, en d'autres termes, si l'on suppose que la corde AB devienne la tangente à la courbe au point A, le coefficient moyen de dilatation du mercure tend vers une valeur limite que l'on appelle le *coefficient de dilatation* du mercure à la température représentée par O*a*.

Est-il avantageux de remplacer un arc de courbe AB par sa corde, ou bien d'admettre une loi de proportionnalité entre la dilatation et la variation de température?

Il est impossible de répondre à cette question d'une manière générale, mais il est facile de voir que la loi de proportionnalité s'impose dans un grand nombre de questions. Nous choisirons un exemple dans la compressibilité des liquides.

§ 4.

Le volume de l'eau diminue des 0,00046 de sa valeur lorsque la pression s'accroît de 10 atmosphères. Ce résultat peut se représenter par un tracé graphique analogue à celui que l'on a employé pour représenter la loi de dilatation.

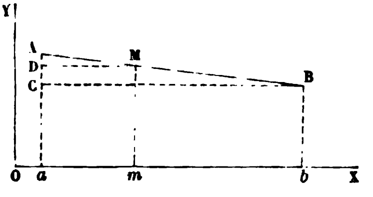
Prenons des abscisses O*a* et O*b* (*fig.* 3) qui soient entre elles dans le rapport de 1 à 11; si la pression atmosphérique est représentée par l'abscisse O*a*, la pression de 11 atmosphères sera représentée par l'abscisse O*b*.

Élevons au point *a* une ordonnée *a*A qui représente le vo-

lume de l'eau sous la pression de l'atmosphère. Pour représenter le volume de l'eau à la pression de 11 atmosphères, il faut élever au point *b* une ordonnée *b*B égale à l'ordonnée A diminuée des 0,00046 de cette ordonnée. Cette représentation ne devient possible en réalité qu'en augmentant l'échelle des ordonnées dans une proportion considérable.

Lorsque la pression croît depuis la pression de l'atmosphère jusqu'à la pression de 11 atmosphères, le volume de l'eau décroît progressivement. Si l'on prend toujours pour abscisses des longueurs proportionnelles aux pressions, pour ordonnées des longueurs proportionnelles aux volumes de l'eau, la loi de compressibilité de l'eau sera représentée par une ligne al-

Fig. 3.



lant du point A au point B : cette ligne doit être telle que l'ordonnée d'un point de cette courbe diminue progressivement à mesure que la pression augmente.

Dans ces conditions, une ligne courbe quelconque allant du point A au point B ne peut différer beaucoup de la ligne droite AB. Il en résulte nécessairement une loi de proportionnalité entre la diminution de volume et l'accroissement de la pression.

La compressibilité de l'eau est très faible : il faut, par exemple, augmenter la pression de 10 atmosphères pour mesurer la diminution de volume qu'éprouve l'eau. Si l'on mène par le point B une parallèle à l'axe des pressions jusqu'à sa rencontre avec l'ordonnée du point A, la différence des or-

données des points A et B ou AC est la diminution de volume mesurée.

Si, dans l'intervalle de 1 à 10 atmosphères, l'expérience ne peut prononcer d'une manière certaine, comme nous le supposons, cela revient à dire, dans le mode de représentation graphique du phénomène, que la courbe de compressibilité de l'eau ne peut différer sensiblement de la ligne droite AB.

A un point M de la droite AB correspondent une pression O*m* et un volume M*m*. Menons par le point M une parallèle à l'axe des abscisses OX jusqu'à sa rencontre avec l'ordonnée du point A, au point D. La longueur AD est la diminution de volume qui correspond à l'accroissement de pression *am*. Le rapport de AD à *am* ou à DM est constant.

En général, si le rapport des volumes est très voisin de l'unité lorsque le rapport des pressions est très différent de l'unité, on peut être certain, *a priori,* que la variation de volume sera sensiblement proportionnelle à la variation de pression entre ces limites de pression.

Pour décider si la loi de compressibilité doit être autre que la loi de proportionnalité, il sera nécessaire de mesurer la variation de volume qui correspond à des variations de pression plus considérables : il faudra étendre les limites de pression dans les expériences.

Ce que l'on vient de dire à propos de la compressibilité s'applique à d'autres phénomènes et, en particulier, à la dilatation sous l'influence de la chaleur.

Lorsque le rapport des volumes occupés par un même corps, à deux températures différentes, est très voisin de l'unité pour des variations de température assez étendues, la loi de proportionnalité est applicable : la variation de volume est sensiblement proportionnelle à la variation de température. L'emploi des coefficients de dilatation est alors indiqué.

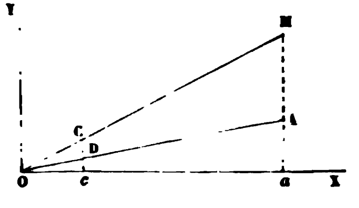
§ 5.

Au lieu de considérer les volumes occupés par une même masse de mercure à diverses températures, on peut considérer également les volumes apparents du mercure renfermé dans une enveloppe de verre : les dilatations du mercure sont alors des dilatations apparentes.

Les dilatations apparentes du mercure peuvent encore se représenter par une courbe : la forme de cette courbe joue un rôle important dans la comparaison du thermomètre à mercure avec le thermomètre à air.

Prenons pour abscisse une longueur O*a* qui représente 100 degrés; prenons une ordonnée *a*A (*fig.* 4) qui représente

Fig. 4.



la dilatation apparente de l'unité de volume du mercure entre zéro et 100 degrés. La dilatation apparente du mercure, dans l'intervalle de zéro à 100 degrés, sera représentée par une courbe allant du point O au point A. Cette courbe se confond très sensiblement avec la droite OA.

La température définie avec le thermomètre normal est proportionnelle à l'accroissement de pression de l'air sous

volume constant. Nous pouvons représenter les variations de pression de l'air, comme on a représenté les variations de volume.

Prenons une ordonnée aM qui représente la variation de pression de l'air de zéro à 100 degrés, la ligne droite OM représentera les variations de pression de l'air du thermomètre normal entre zéro et 100 degrés.

Si l'on prend sur la droite OM un point C tel que l'ordonnée Cc de ce point soit égale au quart de l'ordonnée aM, la ligne OC est le quart de la ligne Oa, et le point C correspond à la température de 25 degrés, mesurée sur le thermomètre normal.

La droite Cc coupe la droite OA en un point D; l'ordonnée Dc est le quart de la ligne Aa. Par conséquent, à la température Oc, marquée par le thermomètre normal, le thermomètre à mercure doit marquer le quart de 100 degrés ou 25 degrés.

Ainsi, lorsque la dilatation apparente d'un liquide entre zéro et 100 degrés est représentée par une ligne droite telle que OA, ou, en d'autres termes, lorsque la dilatation apparente d'un liquide reste proportionnelle à la température, le thermomètre construit avec ce liquide marche d'accord avec le thermomètre à air.

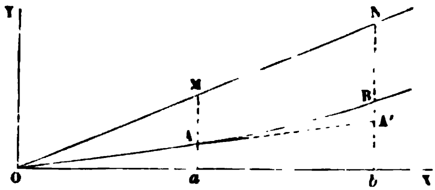
C'est ce qui arrive, en général, pour les thermomètres à mercure, entre zéro et 100 degrés; au delà de cette température, la loi de dilatation apparente du mercure dans le verre est représentée par une courbe : le thermomètre à mercure ne marche plus d'accord avec le thermomètre à air.

Sur la *fig.* 5, l'abscisse Oa représente toujours la température de 100 degrés, la droite OA représente la dilatation apparente du mercure dans le verre, entre zéro et 100 degrés; au delà de cette température, la dilatation apparente du mercure dans le verre est représentée par une courbe AB qui tourne sa convexité vers l'axe des températures OX.

La variation de pression de l'air du thermomètre normal est toujours représentée par la droite OM.

Considérons une température de 200 degrés, comptée sur le thermomètre normal; l'abscisse O*b* est le double de l'abscisse O*a*. L'ordonnée menée par le point *b* rencontre la courbe de dilatation apparente du mercure au point B. Cette or-

Fig. 5.



donnée rencontre en un point A' la droite OA prolongée.

Si le point B coïncidait avec le point A', le thermomètre a mercure marquerait la même température, 200 degrés, que le thermomètre normal. Au contraire, le point B est au-dessus du point A' : la dilatation apparente du mercure dans le verre, entre zéro et 200 degrés, est supérieure au double de la dilatation apparente du mercure dans le verre, entre zéro et 100 degrés.

Lorsque le thermomètre à air marque 200 degrés, le thermomètre à mercure marque une température supérieure à 200 degrés.

Ce que l'on vient de dire pour le thermomètre à mercure peut se répéter pour les thermomètres remplis d'autres liquides ou de gaz. Les dilatations des liquides ou des gaz peuvent avoir des valeurs très inégales; mais, si la dilatation apparente d'un liquide ou d'un gaz reste proportionnelle à la variation de température dans un certain intervalle, les thermomètres construits avec ce liquide ou avec ce gaz, bien

qu'ils soient inégalement sensibles, marcheront d'accord avec le thermomètre normal dans l'intervalle de températures où la dilatation apparente est uniforme.

En général, suivant que la courbe de dilatation apparente du liquide thermométrique tourne sa convexité ou sa concavité vers l'axe des températures, le thermomètre marque des températures plus élevées ou plus basses que le thermomètre normal.

Les thermomètres fournissent dans l'étude de la chaleur l'élément le plus important, la température. La comparaison de ces instruments est liée, de la façon la plus étroite, aux lois que suivent les dilatations des liquides ou des gaz renfermés dans les réservoirs des thermomètres.

Avant Regnault, on pensait que deux thermomètres à mercure, gradués de la même manière, devaient donner les mêmes indications aux températures élevées. Regnault a fait voir, au contraire, que deux thermomètres à mercure, gradués de la même manière, ne sont pas comparables aux températures élevées : les indications de ces instruments dépendent, non seulement de la nature du verre, mais de la façon dont le verre a été travaillé à la lampe d'émailleur.

Le véritable thermomètre est le thermomètre à air sous volume constant ou le thermomètre normal. Chaque thermomètre à mercure, quel qu'il soit, doit être comparé au thermomètre normal.

La définition du thermomètre normal suppose que les pressions de l'air renfermé dans le thermomètre soient mesurées aux diverses températures sous volume constant. Cette condition ne peut être rigoureusement remplie à cause de la dila-

tation de l'enveloppe. Si peu dilatable que soit le ballon de verre qui contient ordinairement le gaz, il est facile de tenir compte de cette dilatation.

On peut toujours observer la dilatation d'un corps quelconque entre zéro et 100 degrés, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir le thermomètre : la température de la glace fondante, la température d'ébullition de l'eau sous la pression normale ont servi à définir les points fixes du thermomètre. Il est donc toujours possible de mesurer la dilatation du verre entre zéro et 100 degrés; cette dilatation, variable avec la nature du verre, est environ égale à 0,0025 du volume à zéro.

On peut appliquer à la dilatation du verre la loi de proportionnalité; la dilatation doit être sensiblement proportionnelle à la variation de température. Lorsque l'on a observé une pression du gaz renfermé dans le thermomètre à air, à une certaine température, on peut ramener par un calcul fort simple la pression à ce qu'elle serait si le volume du ballon n'éprouvait pas de changement. Il suffit d'appliquer à cette faible correction la loi de compressibilité de l'air à température constante.

Chaque physicien peut construire son thermomètre normal. La valeur des indications de cet instrument dépendra du soin apporté dans la préparation du thermomètre, dans les observations ou dans les corrections. L'habileté de l'opérateur jouera le même rôle que dans toutes les mesures en général. Le thermomètre normal offre même des avantages à certains égards.

Lorsque l'on mesure une longueur, par exemple, on évalue cette longueur au moyen d'une règle divisée en millimètres. Le millimètre inscrit sur la règle est-il le *vrai millimètre?* S'il n'en est pas ainsi, on pourra obtenir exactement le rapport de deux longueurs en les mesurant avec la même règle divisée : on n'aura pas exactement la mesure d'une longueur.

Si l'on veut être assuré de la précision des mesures, il faut comparer la règle divisée à l'étalon de longueur : opération délicate. La mesure des températures est affranchie d'un étalon : le thermomètre normal, outil indispensable dans l'étude de la chaleur, est établi de toutes pièces, sans qu'il soit nécessaire de comparer ses indications à celles d'un autre instrument du même genre.

La mesure précise des températures élevées offre une grande importance dans certaines questions : la détermination des tensions de la vapeur d'eau au-dessus de 100 degrés en offre un exemple. La tension de la vapeur croît alors rapidement avec la température; une erreur très faible commise dans l'évaluation de la température peut entraîner des erreurs considérables dans la formation de la Table des tensions de la vapeur d'eau.

La mesure des températures est une question en apparence fort simple : elle l'est, en effet, si les températures doivent être déterminées d'une façon approchée. S'il s'agit, au contraire, de recherches où la précision s'impose comme première condition, la question devient délicate. Le Mémoire de Regnault, *Sur la mesure des températures,* a contribué à éclaircir beaucoup de points obscurs et à fixer d'une manière sûre les principes fondamentaux de la Thermométrie.

CHAPITRE II.

LES GAZ.

Compressibilité des gaz. — Dilatation des gaz sous pression constante et sous volume constant. — Recherches de Regnault. — Corrélations des propriétés des gaz.

§ 1.

Le volume d'un corps dépend, en général, de la température et de la pression.

On peut considérer le volume d'un corps, la pression et la température comme trois quantités variables liées par une relation qui dépend de la nature du corps.

La connaissance de cette relation serait d'un grand intérêt : on pourrait en déduire l'une des trois variables pour des valeurs déterminées des deux autres variables.

Il serait fort difficile d'étudier la relation qui existe entre les trois variables, en faisant varier simultanément deux d'entre elles. On préfère maintenir constante l'une de ces trois quantités : la température, la pression ou le volume, et chercher la relation qui existe entre les deux autres quantités.

Au point de vue expérimental, l'étude complète d'un corps offre trois questions bien distinctes :

1° On maintient la température constante; on cherche la relation qui existe entre le volume du corps et la pression.

Cette relation est la loi de compressibilité du corps à température constante.

2° On maintient la pression constante; on cherche la relation qui existe entre le volume et la température.

Cette relation est la loi de dilatation du corps sous pression constante.

3° On maintient le volume constant; on cherche la relation qui existe entre la pression et la température.

Cette relation est la loi de dilatation du corps sous volume constant.

L'expression de *dilatation sous volume constant* paraît entraîner une contradiction. Il ne peut être question de changement de volume; lorsque la température varie sous volume constant, la pression change. On a vu un exemple de ces variations, à propos du thermomètre normal. La loi désignée, par abréviation, sous le nom de *loi de dilatation sous volume constant,* doit être interprétée dans le sens d'une relation entre la pression et la température.

On a étudié les gaz à ces trois points de vue différents.

§ 2.

La loi de compressibilité des gaz a été énoncée en même temps par Mariotte et par Boyle :

Les volumes occupés par une même masse de gaz, à une

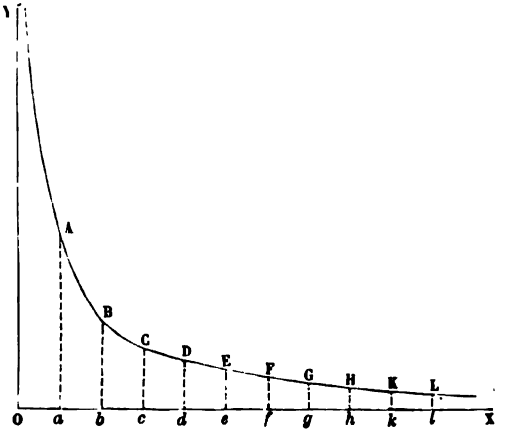
même température, sont inversement proportionnels aux pressions qu'ils supportent.

Cette loi peut se représenter au moyen d'un tracé graphique.

Supposons que la pression varie entre 1 et 10 atmosphères : le volume du gaz varie entre l'unité et $\frac{1}{10}$.

Prenons les volumes pour abscisses. Portons, à partir de l'origine O (*fig.* 6), une longueur O*a* arbitraire, qui représente le volume du gaz sous la pression d'une atmosphère ; prenons à la suite des longueurs égales. Les abscisses O*b*, O*c*, ...

Fig. 6.



représenteront un volume double, un volume triple du volume primitif, et ainsi de suite.

Élevons au point *a* une ordonnée arbitraire *a*A qui représentera la pression de l'atmosphère. Les pressions du gaz pour des volumes égaux à 2 fois, 3 fois, ... le volume primitif seront représentées par des ordonnées ayant les valeurs sui-

vantes :

$$Bb = \frac{1}{2} Aa,$$
$$Cc = \frac{1}{3} Aa,$$
$$Dd = \frac{1}{4} Aa,$$
$$\dots\dots\dots\dots,$$
$$Ll = \frac{1}{10} Aa.$$

La courbe ABC ... L qui passe par les sommets des ordonnées est une branche d'hyperbole équilatère.

Si l'on suppose que la loi de compressibilité du gaz s'applique à des pressions de plus en plus grandes, la courbe, à mesure que la pression augmente, se rapproche indéfiniment de l'axe OY : cet axe est une asymptote de la courbe.

Si l'on suppose que la loi de compressibilité du gaz s'applique à des pressions de plus en plus faibles, la courbe, à mesure que la pression diminue, se rapproche indéfiniment de l'axe OX : cet axe est une asymptote de la courbe.

La courbe, comme il est facile de le voir, est symétrique par rapport à la bissectrice de l'angle des axes YOX.

L'aspect de la courbe montre les difficultés que présente l'étude expérimentale de la compressibilité des gaz, pour les cas extrêmes, pour les pressions très grandes ou pour les pressions très faibles.

Lorsque la pression devient considérable, la variation de volume devient très faible : cette variation est difficile à apprécier. Au contraire, lorsque la pression devient très faible, le volume s'accroît dans un rapport considérable : le volume est facile à mesurer; la mesure des pressions très faibles présente de grandes difficultés.

On a regardé pendant longtemps la loi de Mariotte comme une loi parfaitement exacte; plus tard, des doutes se sont élevés à ce sujet : les expériences de Regnault ont dissipé l'incertitude.

D'après les expériences de Regnault, à la température d'environ 7 degrés, sous des pressions comprises entre 1 et 2 atmosphères, l'air atmosphérique, le bioxyde d'azote, l'oxyde de carbone, le formène, le protoxyde d'azote, l'acide carbonique, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfhydrique, l'ammoniaque, l'acide sulfureux, le cyanogène sont plus compressibles que ne l'indique la loi de Mariotte. Les écarts, par rapport à la loi de Mariotte, sont en général d'autant plus sensibles que les gaz sont plus facilement liquéfiables.

L'air, l'azote, l'acide carbonique, à la température ordinaire, sous des pressions comprises entre 1 et 30 atmosphères, sont plus compressibles que ne l'indique la loi de Mariotte. Les écarts par rapport à la loi de Mariotte croissent avec la pression.

L'hydrogène seul, dans les mêmes conditions, est moins compressible que ne l'indique la loi de Mariotte.

L'air atmosphérique à zéro, sous les pressions comprises entre 760 et 300 millimètres de mercure, suit sensiblement la loi de Mariotte.

Regnault a aussi observé la compressibilité de l'acide carbonique à 100 degrés : à cette température, sous des pressions inférieures à celle de l'atmosphère, l'acide carbonique se rapproche de la loi de Mariotte.

En général, la loi de Mariotte peut être considérée comme une loi limite, dont les gaz se rapprochent à mesure que la pression diminue, à mesure que la température s'élève : les gaz se rapprochent ainsi de la loi de Mariotte, à mesure qu'ils s'éloignent de leur point de liquéfaction.

§ 3.

Regnault a mesuré la dilatation de plusieurs gaz entre zéro et 100 degrés, sous la pression de l'atmosphère.

La température zéro et la température 100 degrés sont les points fixes du thermomètre. Ces températures s'obtiennent en plaçant le ballon qui renferme le gaz, soit dans la glace fondante, soit dans une étuve chauffée par la vapeur d'eau en ébullition, sous la pression de l'atmosphère : la détermination de ces températures extrêmes est, par suite, indépendante de l'observation du thermomètre.

Le Tableau suivant renferme les coefficients de dilatation entre zéro et 100 degrés, sous la pression constante de l'atmosphère :

Hydrogène................	0,003661
Air atmosphérique.........	0,003670
Oxyde de carbone..........	0,003669
Acide carbonique..........	0,003710
Protoxyde d'azote..........	0,003719
Cyanogène................	0,003877
Acide sulfureux............	0,003903

La dilatation est sensiblement la même pour l'hydrogène, l'air atmosphérique et l'oxyde de carbone, qui sont des gaz difficilement liquéfiables. La dilatation augmente, en général, à mesure que les gaz deviennent plus facilement liquéfiables.

Au lieu d'opérer sous la pression constante de l'atmosphère, Regnault a mesuré également la dilatation de plusieurs gaz,

entre zéro et 100 degrés, sous une pression constante différente de la pression atmosphérique.

La dilatation de l'hydrogène reste sensiblement la même pour les pressions comprises entre 1 et 4 atmosphères.

Les dilatations de l'air, de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux augmentent avec la pression.

Le coefficient de dilatation de l'air a pour valeur 0,003696 sous la pression de 2620 millimètres de mercure.

Le coefficient de dilatation de l'acide carbonique a pour valeur 0,003845 sous la pression de 2520 millimètres de mercure.

Le coefficient de dilatation de l'acide sulfureux a pour valeur 0,003980 sous la pression de 980 millimètres de mercure.

Entre les mêmes limites de température, la dilatation sous pression constante croît avec la pression, d'une manière d'autant plus rapide que le gaz est plus facilement liquéfiable.

§ 4.

Regnault a mesuré la dilatation de plusieurs gaz, entre zéro et 100 degrés, en maintenant le gaz sous un volume constant. Dans ces expériences, on peut prendre le gaz à zéro sous la pression de l'atmosphère ou sous une pression différente de la pression atmosphérique.

Quelle que soit la pression initiale à zéro, le coefficient de dilatation du gaz sous volume constant est la centième partie du nombre obtenu en divisant l'accroissement de pression qu'éprouve le gaz entre zéro et 100 degrés par la pression initiale à zéro.

Le Tableau suivant renferme les coefficients de dilatation de plusieurs gaz entre zéro et 100 degrés sous volume constant, lorsque la pression initiale est celle de l'atmosphère :

Hydrogène	0,003667
Air atmosphérique	0,003665
Azote	0,003668
Oxyde de carbone	0,003667
Acide carbonique	0,003688
Protoxyde d'azote	0,003676
Cyanogène	0,003829
Acide sulfureux	0,003845

La dilatation est sensiblement la même pour l'hydrogène, l'air, l'azote et l'oxyde de carbone, qui sont des gaz difficilement liquéfiables. La dilatation augmente, en général, à mesure que les gaz deviennent plus facilement liquéfiables.

La dilatation entre zéro et 100 degrés croît, en général, avec la pression initiale à zéro.

Le coefficient de dilatation de l'air varie entre 0,003648 et 0,003709, lorsque la pression initiale varie entre 109 et 3655 millimètres de mercure.

Pour l'acide carbonique, l'accroissement du coefficient de dilatation avec la pression est encore plus marqué : le coefficient de dilatation a pour valeur 0,003859 lorsque la pression à zéro est 3589 millimètres de mercure.

§ 5.

Les valeurs que l'on vient d'indiquer pour les coefficients de dilatation, soit sous pression constante, soit sous volume

constant, se rapportent à l'intervalle de températures compris entre zéro et 100 degrés.

Les coefficients de dilatation des gaz conservent-ils les mêmes valeurs en dehors de ces limites de températures?

Il n'y a pas lieu de poser cette question pour la dilatation de l'air sous volume constant, lorsque la pression de l'air à zéro est égale à la pression normale de 760 millimètres de mercure.

Le thermomètre normal est le thermomètre à air sous volume constant, chargé d'air à zéro sous la pression de l'atmosphère. La température est définie par la variation de pression de l'air : par suite de cette définition, le coefficient de dilatation de l'air sous volume constant est indépendant de la température, lorsque l'air est pris à zéro, sous la pression de 760 millimètres de mercure.

Il n'en est plus de même lorsque l'air est pris à zéro, sous une pression qui diffère de 760 millimètres de mercure; l'expérience seule peut indiquer si le coefficient de dilatation de l'air sous volume constant varie avec la température.

D'après les expériences de Regnault, pour les températures comprises entre zéro et 325 degrés, lorsque la pression de l'air à zéro varie entre 438 et 1486 millimètres de mercure, le coefficient de dilatation de l'air conserve une valeur constante. Cette valeur est le coefficient de dilatation 0,003665, entre zéro et 100 degrés, lorsque la pression initiale de l'air est la pression atmosphérique.

Regnault a observé également, entre zéro et 325 degrés, la dilatation sous volume constant de l'hydrogène, de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux.

Le coefficient de dilatation de l'hydrogène a une valeur constante, lorsque la pression du gaz à zéro est la pression atmosphérique.

Le coefficient de l'acide carbonique est également indépen-

dant de la température, lorsque la pression initiale du gaz est comprise entre 464 et 741 millimètres de mercure.

Au contraire, le coefficient de dilatation sous volume constant de l'acide sulfureux, entre zéro et une température supérieure à 100 degrés, est inférieur au coefficient de dilatation du gaz, entre zéro et 100 degrés. Le coefficient de dilatation sous volume constant de l'acide sulfureux diminue quand la température s'élève.

La variation que peut éprouver le coefficient de dilatation des gaz sous volume constant, par suite des variations de la température, est liée à la comparaison des thermomètres à gaz sous volume constant : cela résulte de la fin du Chapitre précédent.

Entre zéro et 325 degrés, un thermomètre à air sous volume constant marche d'accord avec le thermomètre normal, lorsque ce thermomètre est chargé d'air à zéro, sous des pressions comprises entre 438 et 1486 millimètres de mercure.

La construction du thermomètre normal se trouve ainsi affranchie d'une condition relative au remplissage. Il n'est pas nécessaire de prendre l'air à zéro sous une pression rigoureusement égale à 760 millimètres de mercure : la pression initiale peut varier entre des limites assez étendues, sans qu'il en résulte une erreur appréciable dans la mesure des températures.

Des thermomètres sous volume constant, chargés d'hydrogène ou d'acide carbonique, peuvent également marcher d'accord avec le thermomètre normal. Au contraire, un thermomètre chargé d'acide sulfureux indique, au-dessus de 100 degrés, des températures inférieures à celles du thermomètre normal.

La comparaison des thermomètres à gaz sous volume con-

stant offre de l'intérêt au point de vue de la mesure des températures. L'usage des thermomètres à gaz sous pression constante présente plusieurs inconvénients : on n'emploie pas ordinairement ce genre de thermomètre. Il y a peu d'intérêt à étudier l'influence de la température sur la variation que peut éprouver le coefficient de dilatation des gaz sous pression constante.

§ 6.

Les expériences de Regnault montrent qu'il existe pour chaque gaz deux coefficients distincts, selon que le gaz est pris sous pression constante ou sous volume constant : ces deux coefficients augmentent d'une manière générale avec la pression.

« Les coefficients de dilatation des différents gaz, dit Regnault à la fin de ses *Recherches sur la dilatation des fluides élastiques,* s'approchent d'autant plus de l'égalité que leurs pressions sont plus faibles : de sorte que la loi qui consiste à dire que *tous les gaz ont le même coefficient de dilatation* peut être considérée comme une *loi limite,* qui s'applique aux gaz dans un état de dilatation extrême, mais qui s'éloigne d'autant plus de la réalité que les gaz sont plus comprimés, en d'autres termes, que leurs molécules sont plus rapprochées. »

Charles avait énoncé le premier cette loi, qui consiste à dire que tous les gaz ont le même coefficient de dilatation : Gay-Lussac avait retrouvé ces résultats en mesurant la dilatation des gaz entre zéro et 100 degrés, sous la pression de l'atmosphère. Davy avait trouvé que le coefficient de dilatation de

l'air est indépendant de la pression. On a réuni tous ces résultats sous une même loi : le coefficient de dilatation est le même pour tous les gaz; il est indépendant de la pression. Cette loi a été désignée sous le nom de *loi de Gay-Lussac*.

La loi de Mariotte et la loi de Gay-Lussac résumaient, à une certaine époque, toutes les propriétés des gaz. La Physique présentait alors à la fois, dans les appareils et dans les résultats, un caractère de simplicité qui semblait le caractère propre des lois de la nature : ces lois apparaissaient avec un air de vérité qui semblait devoir les placer au-dessus de toute contestation, en dehors des erreurs inévitables des expériences.

Les expériences de Regnault troublèrent la tranquillité; complication des appareils, complication des résultats : tout jetait le doute et le discrédit sur les méthodes nouvelles. Que fait Regnault, disait-on? Il augmente le nombre des tubes, il multiplie les robinets. Quels sont les résultats des expériences de Regnault? Il corrige la dernière décimale.

Si la critique est devenue moins vive, à mesure que l'œuvre de Regnault grandissait, une certaine défiance existe encore aujourd'hui. D'excellents esprits ont manifesté leur regret de voir disparaître, avec le temps, la simplicité qui semblait offrir un suprême avantage, au point de vue des théories et des applications de la Physique.

Il y a là une question grave qu'il s'agit d'examiner.

Les expériences de Gay-Lussac assignaient le même coefficient de dilatation à tous les gaz. L'air, que l'on croyait desséché par le passage à travers une colonne de chlorure de calcium, avait la même dilatation que l'air humide.

Le physicien suédois Rudberg montra que le nombre trouvé par Gay-Lussac était trop fort, et que l'erreur provenait de la présence de la vapeur d'eau.

Le verre a la propriété de condenser à sa surface une certaine quantité d'humidité. Si l'on remplit un ballon de gaz à zéro, l'influence de l'humidité condensée à la surface du verre est alors peu sensible; mais, si l'on porte le ballon à la température de 100 degrés, l'eau condensée se réduit en vapeurs; la vapeur d'eau ajoute son volume ou sa tension au volume et à la tension de l'air, selon que l'on opère sous pression constante ou sous volume constant. Dans les deux cas, la présence de la vapeur d'eau a pour effet d'accroître la dilatation du gaz.

Les expériences de Rudberg ont montré nettement l'influence de la vapeur d'eau.

En opérant avec de l'air imparfaitement desséché, le coefficient de dilatation a pour valeur 0,00390. On fait le vide dans le ballon et on laisse rentrer l'air sec; une nouvelle expérience donne un coefficient de dilatation plus faible. On fait le vide de nouveau, et ainsi de suite : le coefficient de dilatation atteint finalement une valeur invariable comprise entre 0,00364 et 0,00365.

La différence entre les valeurs extrêmes du coefficient de dilatation est 0,00026. Le rapport de ce nombre au coefficient de dilatation de l'air sec est $\frac{1}{15}$. Voilà donc l'erreur que l'on peut commettre en desséchant l'air imparfaitement.

Rudberg a fait connaître la véritable méthode à employer pour remplir un ballon d'air sec. Les recherches de Rudberg ont été continuées par Magnus et par Regnault.

L'influence de la vapeur d'eau est éliminée. Le coefficient de dilatation d'un gaz entre zéro et 100 degrés a deux valeurs distinctes, selon que l'on opère sous pression constante ou sous volume constant.

Doit-on attribuer la différence entre ces deux coefficients à des erreurs d'expérience?

Regnault a donné les résultats de ses expériences sur la compressibilité des gaz et sur la dilatation des gaz sous pres-

sion constante ou sous volume constant, sans se préoccuper en aucune façon des corrélations qui pouvaient exister entre les propriétés diverses des gaz.

On sait aujourd'hui qu'il existe une corrélation entre ces trois sortes de propriétés : compressibilité, dilatation sous pression constante et dilatation sous volume constant.

La corrélation qui existe entre les propriétés des gaz est celle-ci :

1° Lorsqu'un gaz suit la loi de Mariotte, le coefficient de dilatation du gaz sous pression constante est égal au coefficient de dilatation du gaz sous volume constant.

2° Lorsqu'un gaz est plus compressible que ne l'indique la loi de Mariotte, le coefficient de dilatation du gaz sous pression constante est supérieur au coefficient de dilatation du gaz sous volume constant.

3° Lorsqu'un gaz est moins compressible que ne l'indique la loi de Mariotte, le coefficient de dilatation du gaz sous pression constante est inférieur au coefficient de dilatation du gaz sous volume constant.

D'après les expériences de Regnault sur la compressibilité des gaz, la loi de Mariotte n'est rigoureusement applicable, dans les conditions des expériences de dilatation, à aucun des gaz dont la dilatation a été observée. Il n'y a donc pas lieu de s'étonner de trouver une différence entre les deux coefficients de dilatation d'un même gaz.

La différence entre les deux coefficients de dilatation de l'hydrogène est dans le sens de la théorie. L'hydrogène est moins compressible que ne l'indique la loi de Mariotte : le coefficient de dilatation de ce gaz sous volume constant est un peu supérieur au coefficient de dilatation sous pression constante.

Tous les autres gaz sont plus compressibles que ne l'indique la loi de Mariotte : les coefficients de dilatation de ces gaz sous pression constante doivent être supérieurs aux coefficients de dilatation sous volume constant : l'inspection des Tableaux précédents montre que les expériences de Regnault sur la dilatation des gaz s'accordent avec ses expériences sur la compressibilité des gaz.

Pour l'air, l'oxyde de carbone, les différences sont faibles; ces différences s'accentuent en passant à l'acide carbonique, au protoxyde d'azote, au cyanogène, à l'acide sulfureux. L'inspection seule des Tableaux précédents permet de juger, jusqu'à un certain point, du degré de facilité que présente la liquéfaction des gaz.

On peut établir la corrélation entre les propriétés des gaz d'une façon plus étroite. Au lieu de borner la corrélation à des inégalités, on peut établir une relation entre les deux coefficients de dilatation d'un gaz et la loi de compressibilité particulière à chaque gaz.

Lorsque l'on a mesuré les deux coefficients de dilatation d'un gaz et sa compressibilité, on peut soumettre les expériences à une épreuve : on peut chercher si les mesures satisfont à la relation théorique. Cette épreuve donne des résultats très satisfaisants.

La conclusion est celle-ci :

Les expériences sur la compressibilité des gaz sont d'accord avec les expériences sur la dilatation des gaz.

L'accord entre ces deux sortes d'expériences indépendantes a une grande importance.

Les expériences sur la compressibilité des gaz sont de deux sortes. On mesure les volumes occupés par un gaz contenu dans un tube de verre, sous différentes pressions, ou bien on

détermine la densité du gaz contenu dans un ballon de verre, sous différentes pressions : la densité du gaz est proportionnelle à la pression, lorsque le gaz suit la loi de Mariotte.

Dans le premier cas, on peut craindre que la paroi du tube de verre n'exerce une action particulière sur le gaz, une condensation analogue à celle que les corps poreux, tels que le charbon, exercent sur les gaz en général. Cet effet paraît d'autant plus à craindre dans ce genre d'expériences, que la surface du tube de verre en contact avec le gaz a relativement une étendue considérable. On a même attribué à la condensation des gaz par les parois les écarts que présente la compressibilité des gaz par rapport à la loi de Mariotte.

Cette cause d'erreur n'est plus à craindre lorsque l'on observe la dilatation d'un gaz renfermé dans un ballon de verre : à égalité de volume, la figure sphérique est celle qui présente la plus petite surface.

Les expériences sur la dilatation des gaz sous pression constante et sous volume constant concordent d'une manière très satisfaisante avec les expériences sur la compressibilité des gaz contenus dans des tubes de verre : il faut en conclure que l'action condensante exercée par la paroi du verre, si elle xiste, a une très faible importance.

§ 7.

Regnault ne s'était pas préoccupé des corrélations entre les diverses propriétés des gaz : il avait signalé l'influence de la pression sur la dilatation des gaz, sans chercher à relier ce résultat d'expériences aux autres propriétés des gaz.

M. Potier a montré que la variation du coefficient de dilatation des gaz, due aux variations de la pression, est liée aux lois de compressibilité du gaz aux deux températures extrêmes entre lesquelles sont pris les coefficients de dilatation.

L'acide carbonique, par exemple, se rapproche davantage de la loi de Mariotte à la température de 100 degrés qu'à la température de la glace fondante. Cette propriété est corrélative de la propriété suivante : les coefficients de dilatation de l'acide carbonique, entre zéro et 100 degrés, sous pression constante et sous volume constant, augmentent avec la pression.

D'une manière générale, lorsqu'un gaz plus compressible que ne l'indique la loi de Mariotte se rapproche davantage de cette loi, à mesure que la température s'élève, les coefficients de dilatation de ce gaz sous pression constante et le coefficient de ce gaz sous volume constant augmentent avec la pression.

Les corrélations qui existent entre la compressibilité, la dilatation sous pression constante et la dilatation sous volume constant ne sont pas particulières aux gaz : elles s'appliquent également aux solides et aux liquides.

L'emploi de ces corrélations est souvent utile. L'expérience permet de mesurer la compressibilité des gaz et leur dilatation sous pression constante et sous volume constant. Il n'en est plus de même pour les corps solides ou liquides : la mesure directe de la dilatation sous volume constant échappe à l'observation. Ce dernier élément peut s'obtenir par voie de corrélation.

Lorsque l'expérience a fait connaître la compressibilité d'un corps à une certaine température et le coefficient de dilatation de ce corps sous pression constante, on peut déduire de

ces données expérimentales le coefficient de dilatation du corps sous volume constant.

Il est seulement question dans ce Chapitre de compressibilité et de dilatation; mais chaque corps possède des éléments physiques, densités, chaleurs spécifiques, températures de fusion ou de vaporisation, chaleurs de fusion ou de vaporisation. L'une des tendances des théories actuelles est d'établir des corrélations entre les propriétés diverses des corps, des liaisons entre les divers éléments physiques.

Chaque corps possède des propriétés propres qui se traduisent par des valeurs diverses des éléments physiques. L'air et l'acide carbonique, par exemple, ont des propriétés physiques bien distinctes : l'acide carbonique a été liquéfié et solidifié; les éléments de l'air atmosphérique n'ont pu être liquéfiés, tout récemment, qu'avec l'emploi d'un froid très énergique et d'une pression considérable. Il n'y a pas lieu de s'étonner que ces deux gaz se compriment ou se dilatent d'une manière inégale.

La généralité des lois de la Physique consiste dans la généralité des formules qui expriment les corrélations entre des propriétés diverses des corps et non pas dans l'égalité des coefficients relatifs aux différents corps.

L'égalité des coefficients, dans certaines limites, est une chose possible : elle n'est pas nécessaire. Lorsque l'égalité des coefficients analogues existe pour une série de corps, il en résulte pour tous les corps de la série un ensemble de propriétés communes.

§ 8.

Considérons, par exemple, les gaz à cet état particulier, correspondant à une dilatation extrême, suivant l'expression

de Regnault, où l'égalité des coefficients de dilatation peut être considérée comme une *loi limite*.

Prenons pour coefficient de dilatation commun à tous les gaz le nombre relatif à l'air atmosphérique, qui est environ $\frac{1}{273}$. Convenons, pour abréger le langage, de prendre pour origine des températures, non plus la température de la glace fondante, mais une température située à 273 degrés centigrades au-dessous de la glace fondante.

Convenons d'appeler *zéro absolu* cette température de — 273 degrés prise sur l'échelle centigrade. Convenons d'appeler *température absolue* toute température rapportée à cette nouvelle origine, au zéro absolu. Lorsque le thermomètre centigrade marque 30 degrés, la température absolue correspondante est $273 + 30 = 303$ degrés : la température absolue qui correspond à la fusion de la glace est 273; la température absolue qui correspond à l'ébullition de l'eau, sous la pression de l'atmosphère, est $273 + 100 = 373$ degrés.

Supposons, en outre, qu'à cet état particulier des gaz, caractérisé par la valeur commune des coefficients de dilatation, la loi de compressibilité des gaz soit la loi de Mariotte.

On pourra exprimer l'ensemble des propriétés communes aux gaz dans cet état particulier, au moyen de la formule suivante :

Pour une même masse gazeuse, le produit de la pression par le volume est proportionnel à la température absolue.

Cette formule résume un ensemble de propriétés communes à une série de corps dans un état particulier : elle ne représente pas une loi générale.

Lorsqu'un gaz suit la loi de Mariotte, le coefficient de dilatation du gaz sous pression constante est égal au coefficient

de dilatation du gaz sous volume constant. Voilà une loi générale.

Si la formule précédente, relative à un état particulier des gaz, n'offre pas le caractère d'une loi générale, on ne peut méconnaître toutefois son utilité.

Une masse gazeuse occupe un certain volume à une certaine température, sous une certaine pression : quel sera le volume occupé par cette masse gazeuse, à une autre température et sous une autre pression?

Cette question intéresse à la fois le physicien, le chimiste, l'ingénieur. Il est très clair que, dans la plupart des cas, il sera suffisant, au point de vue d'une solution approchée, de recourir à la formule : le produit de la pression par le volume est proportionnel à la température absolue. Dans d'autres cas, cette formule peut être insuffisante.

L'emploi de la formule ou l'abstention dépend de chaque cas particulier, du degré d'approximation que l'on cherche à obtenir dans le résultat du calcul.

Supposons, pour plus de simplicité, que la température reste constante. Une masse gazeuse occupe un certain volume sous une certaine pression : quel sera le volume occupé par le gaz, sous une autre pression et à la même température?

Il faut recourir à la loi de compressibilité du gaz entre des limites qui comprennent les deux pressions contenues dans l'énoncé du problème. Ouvrons un Traité de Physique, au Chapitre de la compressibilité des gaz; nous trouvons deux lois : la loi de Mariotte et une formule de Regnault.

La loi de Mariotte est une loi approchée : la formule de Regnault est plus exacte. Calculons le volume cherché, d'une part, au moyen de la loi de Mariotte, d'autre part, au moyen

de la formule de Regnault; il y a une différence entre les deux valeurs calculées.

Dans la solution de tout problème, on a en vue une certaine approximation. Si la différence entre les deux valeurs calculées est inférieure au degré d'approximation que l'on désire, l'emploi de la formule de Regnault n'offre aucun avantage : autant vaut la loi de Mariotte qu'une formule plus compliquée. Au contraire, si la différence entre les valeurs calculées est de l'ordre de l'approximation désirée, l'emploi de la formule de Regnault est indiqué.

Les expériences de Regnault donnent pour quatre gaz : l'air, l'azote, l'acide carbonique et l'hydrogène, les pressions supportées par ces gaz, lorsque le gaz, primitivement sous une pression égale à 1 mètre de mercure, est réduit à occuper un volume égal au cinquième, au dixième, au quinzième et au vingtième du volume primitif.

Les pressions supportées par ces gaz ont les valeurs suivantes :

Air.	Azote.	Acide carbonique.	Hydrogène.
m	m	m	m
4,9794	4,9868	4,8288	5,0116
9,9162	9,9436	9,2262	10,0560
14,8248	14,8758	13,1869	15,1396
19,7199	19,7886	16,7054	20,2687

Si ces différents gaz suivaient la loi de Mariotte, les pressions supportées par ces gaz seraient mesurées par des colonnes de mercure ayant pour hauteurs 5, 10, 15 et 20 mètres.

En appliquant la loi de Mariotte à ces différents gaz, lorsque le gaz, primitivement sous une pression égale à 1 mètre de mercure, est réduit à occuper un volume égal au vingtième

du volume primitif, on s'expose à commettre, dans l'évaluation des pressions, une erreur de

$+0^{m},2114$ pour l'azote,
$+0,2801$ pour l'air,
$+3,2946$ pour l'acide carbonique,
$-0,2687$ pour l'hydrogène.

Dans l'état actuel de nos connaissances, la loi de compressibilité n'est connue que pour un petit nombre de gaz, entre des limites de pression ou de température très resserrées; à défaut d'une loi exacte, la loi de Mariotte est la seule que l'on puisse employer.

Les recherches de Regnault sur la dilatation et la compressibilité des gaz ont fait disparaître des lacunes considérables. La précision des résultats, conséquence de la rigueur des méthodes, a permis de pénétrer, d'une manière plus intime, les propriétés des gaz et d'établir l'harmonie dans l'étude des gaz.

CHAPITRE III.

CALORIMÉTRIE.

Chaleurs spécifiques des solides et des liquides. — Chaleurs spécifiques des gaz sous pression constante et sous volume constant. — Transformations adiabatiques. — Théorème de Reech. — Loi de Laplace. — Briquet à air. — Vitesse du son.

§ 1.

La notion de température, conséquence des changements de volumes dus à l'action de la chaleur, est un élément indispensable dans l'étude de la chaleur. Toutefois, ce premier élément est insuffisant : il faut ajouter un second élément qui découle, comme le premier, de l'observation.

Pour échauffer un corps, pour vaporiser un liquide, pour fondre un corps solide, il faut brûler une certaine quantité de charbon. Supposons que l'on brûle toujours du charbon de même qualité, dans le même foyer. Suivant que l'on a brûlé, dans deux opérations différentes, des poids de charbon égaux

ou inégaux, on dit que l'on a dépensé dans ces deux opérations des quantités de chaleur égales entre elles ou inégales.

L'expression *quantité de chaleur* est empruntée à l'hypothèse du calorique. On attribuait, autrefois, les phénomènes de la chaleur à un fluide matériel appelé le *calorique :* on admettait que les corps pouvaient contenir ce calorique en proportions plus ou moins considérables. Pour échauffer un corps, il fallait fournir à ce corps une certaine quantité de calorique; pour refroidir ce corps, il fallait lui enlever du calorique.

Aujourd'hui la notion de fluide tend à disparaître de toutes les branches de la Physique, pour faire place au mouvement. On considère aujourd'hui les phénomènes thermiques comme le résultat d'un mode particulier de mouvement. Mais, quelle que soit la manière d'envisager la chaleur, il faut exprimer ce fait : pour échauffer un corps, il faut brûler une certaine quantité de charbon.

On a conservé le terme *quantité de chaleur* pour exprimer une dépense de chaleur. Cette expression commode représente une notion fournie par l'observation la plus simple, indépendamment de toute hypothèse sur la nature du mouvement qui constitue la chaleur.

L'expérience montre qu'il faut dépenser des quantités de chaleur inégales pour élever d'un même nombre de degrés la température de différents corps pris sous le même poids : on exprime cette propriété en disant que les différents corps ont des *chaleurs spécifiques* différentes.

Pour élever d'un certain nombre de degrés la température d'un kilogramme d'un corps, on a dépensé une certaine quantité de chaleur. Si l'on divise cette quantité de chaleur par le nombre de degrés qui marque l'élévation de la température, le

quotient est appelé la *chaleur spécifique moyenne* du corps entre les températures considérées.

La chaleur spécifique moyenne d'un corps entre deux températures représente la quantité de chaleur nécessaire pour élever en moyenne d'un degré la température de l'unité de poids du corps entre les températures considérées. Si l'on suppose que les températures extrêmes, entre lesquelles on considère la chaleur spécifique moyenne, se rapprochent de plus en plus, la chaleur spécifique moyenne tend vers une valeur limite que l'on appelle la *chaleur spécifique du corps à la température considérée.*

On applique ici aux chaleurs spécifiques ce que l'on a dit au sujet des coefficients de dilatation. Au coefficient moyen de dilatation entre deux températures correspond la chaleur spécifique moyenne entre deux températures; lorsque ces températures se rapprochent de plus en plus, le coefficient moyen de dilatation, la chaleur spécifique moyenne tendent vers des valeurs limites : le coefficient de dilatation ou la chaleur spécifique à une température déterminée.

Dans les opérations industrielles, on peut évaluer la dépense de chaleur par la dépense de charbon. A propos d'une machine à vapeur, on dit que la machine consomme tant de kilogrammes de houille par cheval et par heure. Dans la calorimétrie, il est nécessaire de prendre un terme de comparaison plus précis.

On a pris comme terme de comparaison la chaleur spécifique de l'eau liquide, à la température de la glace fondante. Mais ici se présente une question : la chaleur spécifique de l'eau liquide est-elle la même aux diverses températures? L'unité de quantité de chaleur peut être définie rigoureusement, sans qu'il soit nécessaire de savoir si la chaleur spéci-

fique de l'eau liquide varie ou ne varie pas avec la température.

Imaginons un corps tel qu'entre deux limites de température déterminées la chaleur spécifique de ce corps soit constamment égale à la chaleur spécifique de l'eau liquide à zéro. La quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré la température d'un kilogramme de ce corps, entre les limites de température considérées, est une quantité constante. Cette quantité constante est prise pour unité de chaleur et reçoit le nom de *calorie*.

On peut, d'ailleurs, comparer entre elles les chaleurs spécifiques de deux corps à des températures quelconques, sans qu'il soit nécessaire de rapporter l'une ou l'autre de ces chaleurs spécifiques à la calorie.

§ 2.

La comparaison des chaleurs spécifiques de deux corps peut se faire en employant la *méthode des mélanges*.

Le principe de la méthode est très simple. Supposons qu'il s'agisse de comparer la chaleur spécifique d'un corps solide à la chaleur spécifique d'un liquide.

On chauffe dans une étuve un certain poids du corps solide; on introduit ensuite ce corps dans le liquide, à une basse température. Le corps solide cède peu à peu sa chaleur au liquide; la température du liquide s'élève et atteint une température maximum : à partir de ce maximum, le refroidissement a lieu dans l'air environnant.

La température, à sa valeur maximum, reste stationnaire pendant quelque temps. Cette température stationnaire marque

la fin de l'expérience calorimétrique : on l'appelle la *température finale.*

Le corps solide, en s'abaissant à la température finale, abandonne une certaine quantité de chaleur : le liquide, en s'élevant à la température finale, absorbe une quantité de chaleur égale à la première. De cette égalité, on conclut le rapport des chaleurs spécifiques du corps solide et du liquide.

Pour obtenir des mesures exactes, il est nécessaire de tenir compte du vase qui renferme le liquide, du thermomètre plongé dans le liquide : le vase et le thermomètre absorbent une certaine quantité de chaleur. Il faut tenir compte, en outre, des pertes de chaleur qui proviennent de la conductibilité des supports du calorimètre ou du rayonnement qui s'effectue dans l'air environnant.

Outre ces corrections indispensables, il faut tenir compte de l'action dissolvante que le liquide pourrait exercer sur le corps solide. Lorsqu'un corps solide se dissout dans un liquide à une même température, la dissolution est accompagnée d'un phénomène thermique : la température s'abaisse ou s'élève, suivant les cas. Si le corps solide se dissout dans le liquide, le principe de la méthode des mélanges cesse d'être applicable.

Il en serait de même pour le mélange de deux liquides. On évite cet inconvénient en plaçant l'un des liquides dans une fiole de verre qui empêche toute action dissolvante ou toute action chimique entre les deux liquides : on fait une correction relative à la fiole de verre.

En variant les expériences effectuées par la méthode des mélanges, on a reconnu que la chaleur spécifique de l'eau liquide est sensiblement indépendante de la température, aux températures ordinaires de l'air environnant. C'est d'ailleurs dans ces conditions que la correction relative au rayonnement du calorimètre offre le moins d'incertitude.

Si l'on règle les expériences de manière que la température du calorimètre reste comprise dans ces limites de température, l'eau est employée avec avantage comme liquide calorimétrique. La chaleur spécifique de l'eau est alors égale à l'unité; les chaleurs spécifiques des corps soumis à la méthode des mélanges sont évaluées directement en calories.

Les chaleurs spécifiques des corps solides et liquides sont ainsi déterminées par la méthode des mélanges. On a mesuré les chaleurs spécifiques par ce procédé, en opérant sous la pression de l'atmosphère.

L'étude des gaz présente une complication beaucoup plus grande.

Un gaz s'échauffe lorsqu'on le comprime : l'expérience du briquet à air est classique; la chaleur dégagée par la compression de l'air dans les pompes de compression est un obstacle au fonctionnement régulier de ces appareils. Les gaz se refroidissent lorsqu'on les raréfie : la température s'abaisse dans le récipient de la machine pneumatique, à mesure que le gaz est raréfié.

Les changements de pression ou de volume effectués sur les gaz sont accompagnés de phénomènes thermiques très sensibles. Pour définir d'une manière exacte les chaleurs spécifiques des gaz, on suppose les gaz placés dans deux conditions particulières : on suppose que, pendant l'échauffement, la pression du gaz reste constante ou bien que le volume du gaz reste constant.

Il faut distinguer alors deux sortes de chaleurs spécifiques : la chaleur spécifique sous pression constante et la chaleur spécifique sous volume constant.

La chaleur spécifique d'un gaz sous pression constante est la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré la

température de l'unité de poids du gaz, lorsque le gaz est soumis à une pression constante.

La chaleur spécifique d'un gaz sous volume constant est la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré la température de l'unité de poids du gaz, lorsque le gaz est maintenu sous volume constant.

La distinction entre les deux chaleurs spécifiques des gaz est analogue à la distinction établie à propos des deux dilatations, l'une sous pression constante, l'autre sous volume constant.

Une modification légère, introduite dans les appareils qui servent à mesurer la dilatation des gaz, permet de passer de la dilatation sous volume constant à la dilatation sous pression constante. Il n'en est plus de même pour les chaleurs spécifiques.

Au point de vue expérimental, la détermination de la chaleur spécifique d'un gaz sous pression constante et la détermination de la chaleur spécifique du gaz sous volume constant présentent des difficultés inégales.

La mesure de la chaleur spécifique d'un gaz sous pression constante s'effectue très simplement.

Le gaz s'échauffe en traversant un serpentin entouré d'un bain d'huile; il se rend ensuite dans un calorimètre où il perd la chaleur prise au serpentin. La marche du gaz est réglée de telle façon, que la pression du gaz à l'intérieur de l'appareil excède très peu la pression extérieure. On tient compte du rayonnement du calorimètre et de la chaleur envoyée par conductibilité du bain d'huile au calorimètre.

Regnault a mesuré par cette méthode, appliquée avec une extrême rigueur, les chaleurs spécifiques de différents gaz, entre différentes températures, en opérant sous diverses pressions.

Sous la pression constante de l'atmosphère, la chaleur spécifique de l'air est indépendante de la température : on peut en juger par le Tableau suivant, qui donne les chaleurs spécifiques de l'air entre diverses températures :

Entre — 30° et +	10°.......	0,23771
Entre 0° et	100°.......	0,23741
Entre 0° et	200°.......	0,23751

La chaleur spécifique de l'hydrogène, sous la pression constante de l'atmosphère, est la même entre zéro et 200° qu'entre — 30° et + 10°.

Au contraire, la chaleur spécifique de l'acide carbonique, sous la pression de l'atmosphère, augmente d'une manière très sensible avec la température, comme le montrent les valeurs suivantes :

Entre — 30° et +	10°.......	0,18427
Entre 10° et	100°......	0,20246
Entre 10° et	210°.......	0,21692

Regnault a mesuré également les chaleurs spécifiques de ces gaz, sous des pressions plus élevées que celle de l'atmosphère.

Regnault a conclu de ses expériences sur l'air, l'hydrogène et l'acide carbonique, que la chaleur spécifique de ces gaz est indépendante de la pression, au-dessous de 10 atmosphères ou, plus exactement, que le mode d'expérimentation employé ne peut indiquer, avec certitude, une influence de la pression sur la chaleur spécifique.

La chaleur spécifique des gaz sous pression constante se mesure directement. On n'arrive à la connaissance de la chaleur spécifique sous volume constant que par voie indirecte.

§ 3.

Parmi le nombre infini de transformations que peut éprouver une masse gazeuse lorsque l'on fait varier à la fois la pression et le volume, il en est une qui présente un intérêt particulier.

C'est la transformation qui s'accomplit lorsque le gaz ne cède pas de chaleur à l'enveloppe qui le renferme et en même temps ne reçoit pas de chaleur de cette enveloppe. On exprime cette double condition sous forme abrégée, en disant que la transformation a lieu *sans variation de chaleur*.

On peut supposer que la transformation s'accomplisse dans une enveloppe impénétrable à la chaleur. Macquorn Rankine a désigné ce mode particulier de transformation par le terme de *transformation adiabatique* (1), pour exprimer, sous forme abrégée, que pendant la transformation il ne s'opère aucun échange de chaleur entre le corps qui éprouve la transformation et les corps environnants.

Une transformation sans variation de chaleur ou une transformation adiabatique peut s'accomplir dans deux sens différents : la pression peut augmenter ou diminuer. Dans le premier cas, il y a compression du gaz ; dans le second cas, on dit qu'il y a *détente* du gaz. La compression et la détente ont lieu sans variation de chaleur : la compression et la détente sont adiabatiques.

Ce genre de transformations est bien différent de la transformation que peut éprouver une masse gazeuse, lorsque la pres-

---

(1) Ἀδιάβατος, impénétrable.

sion et le volume varient, tandis que la température est assujettie à être constante. On désigne, pour abréger, ce dernier mode de tranformation sous le nom de ***transformation isothermique*** (1).

Lorsqu'une masse gazeuse éprouve une transformation isothermique, la relation qui existe entre la pression et le volume du gaz est la loi de compressibilité, à température constante : la loi de Mariotte ou une loi voisine.

Lorsqu'une masse gazeuse éprouve une transformation adiabatique, la relation qui existe entre la pression et le volume du gaz est plus compliquée. Il n'est pas nécessaire, d'ailleurs, de connaître cette relation pour déterminer la chaleur spécifique d'un gaz.

Reech a donné un théorème très simple, qui lie la transformation adiabatique et la transformation isothermique, lorsque dans les deux cas le volume de la masse gazeuse éprouve une même variation très petite.

Considérons une masse gazeuse sous une certaine pression et à une certaine température. Cette masse gazeuse peut éprouver deux transformations bien distinctes.

1° On comprime le gaz sans variation de chaleur, de manière que la diminution de volume soit très petite. Le gaz s'échauffe; la pression augmente d'une petite quantité.

2° Au bout d'un certain temps, le gaz a perdu la chaleur

---

(1) Le mot *isotherme* est employé ordinairement pour exprimer que tous les points d'une même ligne ou d'une même surface sont à une même température. En Météorologie, les *lignes isothermes* sont les lignes tracées à la surface du globe, qui passent par tous les points du globe ayant même température moyenne. Dans l'étude de la propagation de la chaleur, on appelle *surfaces isothermes* les surfaces qui passent par tous les points à une même température.

développée par la compression adiabatique et s'est mis en équilibre de température avec l'enveloppe qui le renferme, en conservant le volume qu'il avait après la compression adiabatique.

A mesure que le gaz se refroidit sous volume constant, la pression diminue. Lorsque la température est revenue à sa valeur initiale, la pression du gaz excède alors la pression initiale d'une petite quantité, moindre que l'augmentation très petite produite par la compression adiabatique.

Ces deux variations de pression sont liées aux deux chaleurs spécifiques du gaz par la relation suivante :

Le rapport des variations qu'éprouve la pression, pour une même variation de volume, dans la transformation adiabatique et dans la transformation isothermique, est égal au rapport de la chaleur spécifique sous pression constante, à la chaleur spécifique sous volume constant.

Cette relation est le théorème de Reech [1]. Elle permet d'interpréter une ancienne expérience faite par Clément et Desormes, sur l'indication de Laplace.

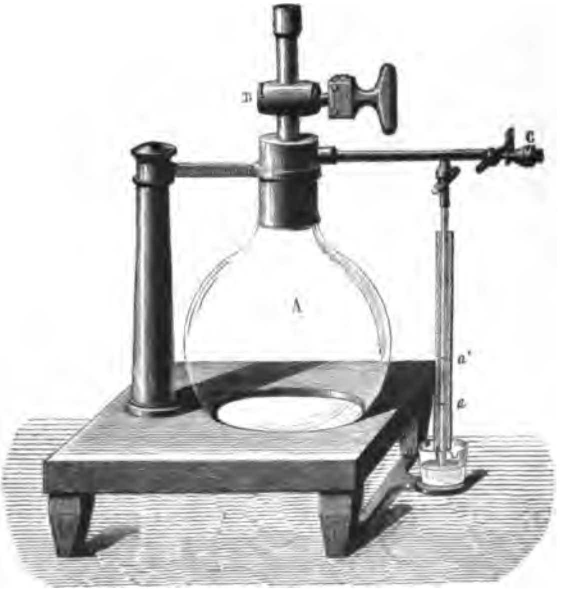
---

(1) REECH, directeur des constructions navales, enlevé récemment à la Science qu'il cultivait avec beaucoup d'ardeur, a publié, entre autres travaux sur la Thermodynamique, un Ouvrage intitulé : *Théorie des machines motrices et des effets mécaniques de la chaleur*. C'est dans cet Ouvrage que se trouve énoncée cette proposition très simple et intéressante, que je crois devoir désigner, en toute justice, sous le nom de *théorème de Reech*.

§ 4.

Un gaz est renfermé dans un ballon de grandes dimensions (*fig.* 7), mis en communication par un tube étroit, servant de

Fig. 7.



manomètre, avec une petite cuve remplie d'acide sulfurique.

Le ballon est rempli d'air à la pression atmosphérique. On raréfie légèrement le gaz : le niveau s'élève dans le manomètre à acide sulfurique.

Lorsque le niveau du liquide ne varie plus, lorsque le gaz a pris la température du ballon, on ouvre un gros robinet, qui permet à l'air extérieur de rentrer dans le ballon, et l'on ferme aussitôt le robinet. L'air rentré dans le ballon agit comme un piston pendant un temps très court : l'air du ballon éprouve une compression adiabatique. A la fin de cette compression, la pression de l'air est égale à la pression atmosphérique.

Le gaz, qui s'est échauffé pendant la compression adiabatique, se refroidit; le niveau de l'acide sulfurique monte dans le tube manométrique et s'arrête au-dessous du niveau primitif.

On a ainsi tous les éléments nécessaires pour mesurer les variations de pression qui correspondent à une même variation de volume, d'une part dans la transformation adiabatique, d'autre part dans la transformation isothermique. Le rapport de ces deux variations de pression donne, d'après le théorème de Reech, le rapport des deux chaleurs spécifiques de l'air.

L'expérience est délicate : il est à craindre que la chaleur dégagée par la compression du gaz puisse se communiquer au ballon de verre. C'est pour éviter cette cause d'erreur que l'on emploie un ballon sphérique de grandes dimensions.

A volume égal, la figure sphérique est celle qui offre la plus petite surface. Le volume de la sphère est proportionnel au cube du rayon; la surface de la sphère est proportionnelle au carré du rayon. En augmentant les dimensions du ballon, l'influence perturbatrice de la surface devient moins sensible.

L'expérience de Clément et Desormes avait été interprétée en faisant intervenir une propriété indiquée dans le Chapitre précédent : le produit de la pression par le volume qu'occupe une masse gazeuse est proportionnel à la température absolue. Cette propriété n'est pas générale; elle peut s'appliquer à l'air

sans inconvénient, tandis qu'il serait impossible de l'étendre aux gaz facilement liquéfiables.

Le théorème de Reech affranchit l'expérience de Clément et Desormes de cette condition et supprime une difficulté.

Clément et Desormes ont trouvé pour le rapport de la chaleur spécifique de l'air sous pression constante, à la chaleur spécifique de l'air sous volume constant, le nombre 1,354.

Au lieu d'opérer par compression, on peut opérer par détente : les conclusions restent les mêmes.

Gay-Lussac et Welter ont trouvé, en opérant par détente, pour le rapport des deux chaleurs spécifiques de l'air, le nombre 1,372.

Ils ont opéré entre les pressions de 144 et 1460 millimètres de mercure, entre — 20 degrés et 40 degrés : le rapport des deux chaleurs spécifiques est demeuré constant entre ces limites.

Masson, en suivant la méthode de Gay-Lussac et Welter, a trouvé un nombre plus élevé, 1,4196.

A. Cazin a repris ces expériences sur la détente des gaz : il a signalé une cause d'erreur.

Lorsque le gaz, primitivement comprimé, s'échappe dans l'atmosphère, il atteint la pression nécessaire à la cessation de l'écoulement avec une vitesse acquise, qui produit une oscillation de part et d'autre de l'orifice. L'amplitude des oscillations décroît très rapidement, jusqu'à ce que la pression soit la même de part et d'autre.

La quantité de gaz qui reste dans le ballon, à la fin de l'opération, dépend de la phase d'oscillation au moment de la fermeture du robinet. Les valeurs correspondantes du rapport des chaleurs spécifiques sont tantôt plus petites, tantôt plus grandes.

Cazin a essayé de résoudre cette difficulté en mesurant la durée d'ouverture du robinet. Il faisait un grand nombre d'expériences en partant d'un même excès initial de pression pour des durées d'ouverture du robinet différentes, et il mesurait dans chaque cas l'excès final de pression.

Si l'on trace une courbe ayant pour abscisses les durées d'ouverture du robinet, et pour ordonnées le rapport des deux excès de pression, la courbe présente d'abord des sinuosités et devient ensuite régulière. Le point de la courbe où les sinuosités disparaissent servait à déterminer l'excès final de pression propre à calculer le rapport des deux chaleurs spécifiques.

Le Tableau suivant renferme, d'après les expériences de Cazin, le rapport de la chaleur spécifique sous pression constante à la chaleur spécifique sous volume constant pour différents gaz.

Air	1,41
Oxygène	1,41
Azote	1,41
Hydrogène	1,41
Oxyde de carbone	1,41
Gaz ammoniac	1,328
Acide carbonique	1,291
Protoxyde d'azote	1,285
Acide sulfureux	1,262
Éthylène	1,257
Éther	1,079

Le rapport des deux chaleurs spécifiques est sensiblement le même pour les gaz difficilement liquéfiables; ce rapport diminue pour les gaz facilement liquéfiables.

§ 5.

La détente adiabatique des gaz permet de mesurer le rapport des deux chaleurs spécifiques, sans qu'il soit nécessaire de connaître la loi même de détente adiabatique, c'est-à-dire la relation qui existe entre la pression et le volume d'une masse gazeuse qui éprouve une transformation, soit par détente, soit par compression, mais dans tous les cas sans variation de chaleur.

Cette loi a été donnée par Laplace.

Lorsqu'une masse gazeuse éprouve une transformation adiabatique, le produit de la pression par une puissance du volume égale au rapport des deux chaleurs spécifiques est une quantité constante.

Cette loi n'est rigoureusement exacte que dans le cas où le gaz suit la loi de Mariotte : les coefficients de dilatation du gaz sous pression constante et sous volume constant sont alors égaux. Lorsque les gaz ne suivent pas la loi de Mariotte, la puissance du volume qui entre dans la loi de Laplace n'est plus rigoureusement égale au rapport des deux chaleurs spécifiques du gaz : il faut faire une correction relative à l'inégalité des deux coefficients de dilatation du gaz.

Si l'on appelle, pour abréger, *coefficient de détente* la puissance à laquelle il faut élever le volume pour satisfaire à la loi de Laplace, le coefficient de détente à la température de la glace fondante est égal au rapport des deux chaleurs spéci-

fiques du gaz, multiplié par le rapport du coefficient de dilatation sous volume constant au coefficient de dilatation sous pression constante.

La loi de transformation adiabatique peut se représenter par une courbe, comme on l'a fait pour la loi de transformation isothermique ou de compressibilité à température constante, en prenant pour abscisses les volumes, pour ordonnées les pressions.

Supposons que la masse de gaz occupe un volume égal à l'unité sous la pression de l'atmosphère. On peut calculer, d'après la loi de Laplace, les pressions exercées par le gaz, lorsque le volume du gaz devient 2 fois, 3 fois, ..., 10 fois le volume primitif.

Afin de montrer la différence qui existe entre la transformation isothermique et la transformation adiabatique, on a mis en regard, dans le Tableau suivant, les pressions calculées dans les deux sortes de transformations. On a pris pour coefficient de détente le nombre 1,41, qui se rapporte à l'air et aux gaz analogues.

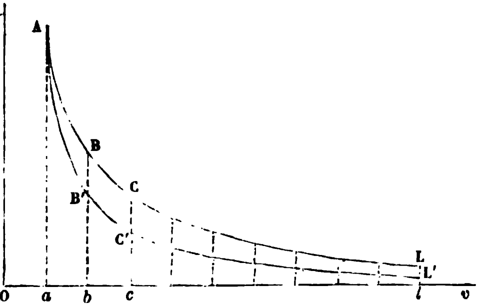
VOLUMES du gaz.	PRESSIONS dans la transformation isothermique.	PRESSIONS dans la transformation adiabatique.
1	1,0000	1,0000
2	0,5000	0,3763
3	0,3333	0,2124
4	0,2500	0,1416
5	0,2000	0,1034
6	0,1666	0,0799
7	0,1428	0,0643
8	0,1250	0,0532
9	0,1111	0,0451
10	0,1000	0,0389

On a réuni sur la *fig.* 8 les deux courbes qui représentent les deux transformations. La courbe isothermique est la courbe de la *fig.* 6 : elle est représentée en ABC ..., en prenant les ordonnées à une plus grande échelle. La courbe adiabatique est située au-dessous de la courbe isothermique; elle est représentée en AB′C′....

La loi de Laplace permet de déterminer la variation de température produite par une transformation adiabatique d'un gaz soumis à la loi de Mariotte.

Prenons, par exemple, une masse de gaz à la température

Fig. 8.



de la glace fondante, sous la pression de l'atmosphère. Supposons que l'on comprime cette masse gazeuse, sans variation de chaleur, de manière que la pression finale soit égale à 10 atmosphères.

Si l'on calcule le volume occupé finalement par le gaz au moyen de la loi de Laplace, on trouve que le volume est environ le cinquième du volume primitif. Le produit du volume par la pression, à la fin de la compression adiabatique, est environ double du produit correspondant à l'origine de la compression.

Si le gaz suit la loi de Mariotte, comme on l'a supposé, le produit du volume par la pression est proportionnel à la température absolue. Le gaz était primitivement à la température de la glace fondante ou à la température absolue de 273 degrés. A la fin de la compression, la température absolue du gaz est 2 fois 273 degrés : la température du gaz s'est élevée par la compression adiabatique à la température de 273 degrés centigrades.

La compression d'un gaz sans variation de chaleur peut déterminer une élévation de température considérable. La détente d'un gaz sans variation de chaleur peut amener un abaissement de température considérable; mais, dans ce cas, l'abaissement de température a une limite. La température ne peut descendre au-dessous du zéro absolu, c'est-à-dire au-dessous de — 273 degrés de l'échelle centigrade.

Le calcul que l'on vient de faire peut expliquer jusqu'à un certain point le dégagement de chaleur qui se produit dans l'expérience du briquet à air; mais cette expérience n'est pas cependant aussi simple qu'on pourrait le supposer. On aura l'occasion de revenir plus tard sur ce sujet.

§ 6.

Le phénomène de compression ou de détente d'un gaz sans variation de chaleur n'est pas un phénomène aussi rare qu'on pourrait le croire tout d'abord : il se présente à chaque instant.

Toutes les fois qu'un gaz est comprimé ou détendu, il y a dégagement ou absorption de chaleur au premier instant; ce

n'est que plus tard, après la compression ou la détente, que le gaz se met en équilibre de température avec les corps environnants.

Dans une expérience de Physique, où l'on comprime un gaz, pour étudier la loi de Mariotte, par exemple, il faut attendre que le gaz ait repris la température primitive pour observer la pression supportée par le gaz. Dans cette expérience, on veut observer la compressibilité du gaz à température constante : il faut prendre des précautions particulières pour assurer cette dernière condition.

Si l'on emploie le langage de la Thermodynamique, on peut dire que la transformation adiabatique des gaz est le phénomène général, que la transformation isothermique est un phénomène particulier, qui ne peut être observé que dans certaines conditions. La transformation adiabatique des gaz est le phénomène de la nature : la transformation isothermique des gaz s'observe dans les laboratoires.

Le son se propage dans l'air par une suite de condensations et de dilatations, en rapport avec les vibrations du corps sonore. Chaque tranche d'air qui sépare l'oreille du corps sonore est le siège de condensations et de dilatations qui se succèdent très rapidement. Pendant un temps très court, la compression, nulle d'abord, augmente ensuite, passe par un maximum et décroît jusqu'à zéro. Une dilatation lui succède; cette dilatation passe par les mêmes phases que la compression.

En un point donné de l'air qui propage un son, il existe, à chaque instant, une compression ou une dilatation de grandeur variable. Le phénomène se produit dans un temps tellement court, que le changement de volume, éprouvé par chaque tranche d'air, doit s'effectuer sans variation de chaleur.

La détonation d'une arme à feu a servi, tout d'abord, à

mesurer la vitesse du son dans l'air. La vitesse de la lumière est incomparablement plus grande que la vitesse du son. En mesurant le temps écoulé entre l'instant où l'on aperçoit la lumière qui accompagne la détonation et l'instant où l'on perçoit le son, on peut évaluer le temps employé par le son pour franchir un espace connu.

Newton, en analysant le mode de propagation du son, a donné une formule pour exprimer la vitesse du son dans les gaz.

Si l'on évalue la pression en poids par unité de surface, si l'on appelle *densité du gaz* la masse de l'unité de volume du gaz, la formule de Newton consiste en ceci :

La vitesse du son dans un gaz est égale à la racine carrée du quotient obtenu en divisant la pression par la densité du gaz.

La densité de l'air est proportionnelle à la pression, pour une même température, d'après la loi de Mariotte; d'un autre côté, la densité de l'air est inversement proportionnelle à la température absolue. D'après la formule de Newton, la vitesse du son dans l'air est indépendante de la pression et proportionnelle à la racine carrée de la température absolue : ces conclusions sont d'accord avec l'expérience. Mais, si l'on calcule la vitesse du son dans l'air d'après la formule de Newton, on trouve un nombre notablement inférieur à la valeur donnée par l'expérience.

Laplace a montré l'origine de ce désaccord. Newton avait supposé que la température de l'air restait constante pendant chaque compression ou chaque dilatation : il avait supposé la transformation isothermique. Laplace a pensé que les transformations, au lieu de s'accomplir à température constante, devaient s'accomplir sans variation de chaleur.

En appliquant la loi de transformation adiabatique qu'il avait trouvée, Laplace a fait voir que la vitesse théorique du son, donnée par Newton, doit être multipliée par la racine carrée du coefficient de détente adiabatique. L'introduction de ce nouveau facteur dans la formule de Newton est appelée la *correction de Laplace*.

Si l'on prend pour coefficient de détente de l'air le nombre donné par l'expérience directe, la formule de Laplace donne, pour la vitesse du son dans l'air, un nombre qui s'accorde d'une manière très satisfaisante avec l'expérience.

La formule de Laplace n'offre pas seulement un intérêt théorique; cette formule permet de déterminer le coefficient de détente des gaz.

Dans l'expérience de Clément et Desormes, et dans toutes les expériences analogues, on cherche à réaliser les conditions les plus favorables pour obtenir soit une détente adiabatique, soit une compression adiabatique. Parmi ces conditions, il en est une que l'on peut regarder comme une condition principale, c'est de réaliser des variations de la pression ou du volume, aussi faibles que possible.

Ces conditions sont remplies dans la propagation du son avec une fidélité que l'on ne saurait rencontrer dans aucune méthode directe. Le son, en se propageant dans l'air, se charge, pour ainsi dire mieux que personne, d'effectuer les transformations adiabatiques.

L'observation donne la vitesse du son dans l'air, la pression et la densité du gaz. On peut donc demander, en toute sécurité, à la formule de Laplace, la valeur du coefficient de détente de l'air.

Il importait donc beaucoup, au point de vue de la Physique

générale, de mesurer, avec une grande précision, la vitesse du son dans l'air.

Regnault a mesuré cette vitesse au moyen d'un enregistreur électrique. Si l'on admet que le coefficient de détente de l'air conserve la même valeur entre la température de la glace fondante et la température de l'observation, la formule de Laplace permet de ramener la vitesse du son à la température de la glace fondante.

Les observations faites sur la propagation du son dans l'air libre ont donné, pour vitesse du son dans l'air à zéro, le nombre $330^{m},7$: cette valeur est indépendante de la pression de l'air. Les observations faites sur la propagation du son, dans la conduite de l'égout Saint-Michel, ont donné, pour la vitesse du son dans l'air à zéro, le nombre $330^{m},6$, qui diffère à peine du précédent.

Cette valeur de la vitesse du son, introduite dans la formule de Laplace, donne, pour le coefficient de détente de l'air, le nombre 1,3945.

Le coefficient de détente d'un gaz, en général, est égal au rapport des deux chaleurs spécifiques du gaz multiplié par une fraction formée de la manière suivante : le numérateur est égal à la température centigrade augmentée de l'inverse du coefficient de dilatation du gaz sous pression constante; le dénominateur est égal à la température centigrade augmentée de l'inverse du cofficient de dilatation sous volume constant. A la température de la glace fondante, le coefficient de détente d'un gaz est égal au rapport des chaleurs spécifiques du gaz multiplié par le rapport du coefficient de dilatation sous volume constant au coefficient de dilatation sous pression constante.

Lorsque le gaz ne suit pas la loi de Mariotte, les deux coef-

ficients de dilatation ont des valeurs inégales; le rapport des deux chaleurs spécifiques du gaz n'est pas égal au coefficient de détente. Les coefficients de dilatation de l'air sous pression constante et sous volume constant ont des valeurs assez voisines pour que l'on puisse considérer le coefficient de détente de l'air comme étant sensiblement égal au rapport des deux chaleurs spécifiques du gaz.

Regnault a déduit, de ses expériences sur la propagation du son dans l'air et de la formule de Laplace, le nombre 1,3945 pour le rapport de la chaleur spécifique de l'air sous pression constante à la chaleur spécifique de l'air sous volume constant. Ce nombre est intermédiaire entre les valeurs trouvées par Clément et Desormes, Gay-Lussac et Welter, d'une part, Masson et Cazin, d'autre part.

CHAPITRE IV.

ÉQUIVALENT MÉCANIQUE DE LA CHALEUR.

Travail et force vive. — Frottement. — Mesure de l'équivalent mécanique de la chaleur. — Frottement des liquides. — Écrasement du plomb. — Écoulement de l'eau.

§ 1.

Une partie de la Mécanique, la Statique, est consacrée exclusivement à l'étude des forces en équilibre. Les théorèmes de la Statique jouent un rôle important dans l'art des constructions : ils deviennent insuffisants lorsqu'il s'agit de machines en mouvement.

Une machine est un système de points matériels auquel on applique des forces, en vue de produire les déplacements des points d'application d'autres forces. On ne saurait donc se faire une idée juste des propriétés des machines en les considérant uniquement à l'état de repos.

Qu'il s'agisse d'élever un poids ou d'imprimer le mouvement à un outil, il ne suffit pas de considérer le poids ou la

force nécessaire pour déplacer l'outil : il faut encore tenir compte de la hauteur à laquelle on doit élever le poids, du chemin que l'outil doit parcourir.

Lorsque le point d'application d'une force se déplace dans la direction de la force, on appelle en Mécanique *travail de la force* le produit de la force par le chemin parcouru.

Dans l'estimation du travail, il faut évaluer séparément la force et le chemin parcouru par son point d'application. On prend habituellement pour unité de force le kilogramme, pour unité de longueur le mètre.

L'unité de travail est le travail d'un kilogramme élevé à un mètre de hauteur : on lui a donné le nom de *kilogrammètre*. Lorsque les forces sont évaluées en kilogrammes, lorsque les chemins sont évalués en mètres, le travail est exprimé en kilogrammètres.

Le point d'application d'une force ne se déplace pas toujours dans le sens de la force. Dans ce cas, on décompose la force en deux autres : l'une dirigée dans le sens du déplacement qu'éprouve le point d'application, l'autre perpendiculaire à cette direction. Cette dernière composante ne peut contribuer en rien au déplacement du point d'application. On appelle *travail de la force* le travail de la composante dirigée dans le sens du déplacement.

Pour élever un kilogramme à 1 mètre de hauteur, on a dépensé un travail égal à 1 kilogrammètre. Si l'on abandonne ce poids à l'action de la pesanteur, le poids tombant d'une hauteur égale à 1 mètre est capable de produire un certain effet mécanique. On bat les pieux des pilotis en soulevant une masse pesante à une certaine hauteur et en laissant retomber cette masse sur la tête du pieu.

L'effet que peut produire un corps en mouvement dépend

de sa masse et de sa vitesse. Le boulet reste sans peine en équilibre à l'intérieur du canon; lancé avec une vitesse convenable, il perce les blindages épais.

On appelle en Mécanique *force vive* d'un point matériel le produit de la masse du point matériel par le carré de sa vitesse. On appelle *force vive* d'un système de points matériels la somme des forces vives de tous les points du système.

La force vive et le travail sont dans une dépendance mutuelle. Un corps primitivement au repos, par exemple, tombe d'une certaine hauteur. Le travail de la pesanteur est égal au poids du corps multiplié par la hauteur de chute : ce travail est égal à la moitié de la force vive que possède le corps à la fin de la chute.

Le corps, au lieu d'être primitivement au repos, peut avoir une certaine vitesse. Pendant une période quelconque de la chute, le travail de la pesanteur est égal au demi-accroissement de la force vive du corps.

Cette relation fort simple a reçu une grande extension en Mécanique. On démontre, sous le nom de *théorème du travail et des forces vives,* cette relation générale :

La somme des travaux des forces appliquées aux divers points d'un système matériel est égale à la demi-variation de la force vive du système.

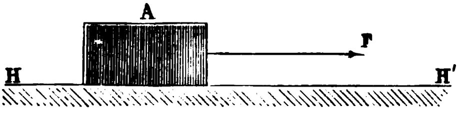
Appliquons ce théorème général de Mécanique au cas le plus simple qui puisse se présenter.

§ 2.

Un corps A (*fig.* 9) repose en équilibre sur un plan horizontal HH'. On applique à ce corps une force F dirigée horizontalement; le corps entre en mouvement et parcourt un certain chemin.

Le produit de la force par le chemin parcouru est le travail de la force appliquée au corps; le travail de la pesanteur est nul; la direction de la pesanteur est perpendiculaire au chemin parcouru.

Fig. 9.



Le travail de la force F, d'après le théorème de Mécanique, est égal à la demi-force vive du corps, c'est-à-dire à la moitié du produit de la masse du corps par le carré de sa vitesse. Si l'on connaît la masse du corps, on peut calculer la vitesse que possède le corps, après qu'il a parcouru un chemin déterminé.

Si l'on mesure directement la vitesse du corps, en employant, par exemple, un appareil enregistreur, on trouve que la vitesse observée est notablement inférieure à la vitesse calculée d'après le théorème général du travail et des forces vives.

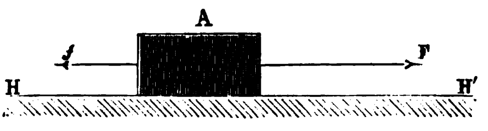
Le théorème de Mécanique est général. Il faut conclure, du désaccord apparent entre l'expérience et la théorie, que, dans l'application du théorème général de Mécanique, on n'a

pas tenu compte de toutes les forces. Sans analyser la nature des forces qui peuvent s'exercer entre le corps en mouvement et le plan horizontal, sur lequel ce corps repose, on peut représenter l'action de ce système de forces inconnues par une force f dirigée en sens contraire du mouvement (*fig.* 10).

Si l'on introduit la force f dans le théorème général de Mécanique, la moitié de la force vive du corps en mouvement est égale au travail de la force F, diminué du travail de la force f: en d'autres termes, la moitié de la force vive du corps en mouvement est la somme algébrique des travaux des deux forces F et f.

La force f, qu'il faut joindre à la force agissante pour mettre

Fig. 10.



l'observation d'accord avec la théorie, est appelée la *force de frottement*. Cette force est entièrement déterminée par l'observation : il suffit de mesurer la vitesse du corps en mouvement et d'appliquer le théorème général du travail et des forces vives.

La détermination des forces de frottement se déduit de l'expérience. Ces forces de frottement forment un élément important du calcul de l'effet des machines : aux forces de frottement correspond un travail de frottement qui peut représenter une fraction notable du travail effectué par les forces motrices.

Les forces qui agissent dans une machine sont, en général, de deux sortes : les forces motrices, qui tendent à déplacer

leurs points d'application dans le sens même des forces; les forces résistantes qui agissent en sens contraire des déplacements de leurs points d'application.

La somme des travaux accomplis dans une machine est égale à la différence entre le travail des forces motrices et le travail des forces résistantes, ou, en d'autres termes, la somme des travaux accomplis dans une machine est égale à la différence entre le travail moteur et le travail résistant.

Les forces résistantes dans une machine sont de deux sortes. Le travail résistant se compose de deux parties : l'une est le travail utile effectué par la machine, l'autre partie est le travail des résistances passives, telles que les frottements.

Lorsqu'une machine est arrivée à l'état de mouvement uniforme, la variation de la force vive est nulle : *le travail moteur est la somme du travail utile et du travail des résistances passives.*

Le travail utile effectué par une machine à l'état de mouvement uniforme est inférieur au travail moteur. Il est impossible d'obtenir avec une machine un travail utile supérieur au travail moteur : c'est dans cette proposition très simple que consiste l'impossibilité du mouvement perpétuel.

On ne peut pas supprimer les résistances passives; on ne peut pas supprimer les frottements : on amoindrit les frottements en lubrifiant les surfaces en contact, sans pouvoir anéantir la perte de travail moteur produite par le frottement. La connaissance des lois du frottement est très importante dans la Mécanique appliquée : le frottement entre dans le calcul de l'effet des machines comme une force d'origine inconnue, mais ayant une valeur bien déterminée.

Le frottement peut être envisagé à un autre point de vue : il y a lieu de rechercher quels sont les phénomènes qui se produisent toutes les fois qu'il y a frottement.

§ 3.

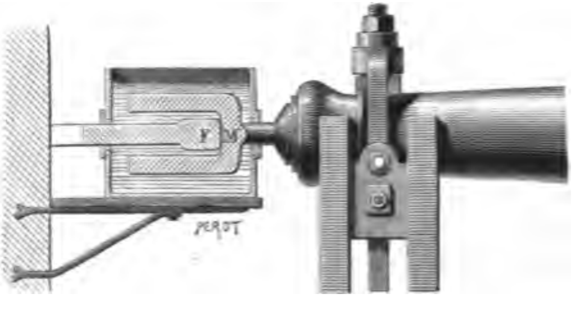
Dans toutes les parties des machines où l'on observe des frottements, on observe en même temps deux choses : l'usure des pièces en contact et un dégagement de chaleur.

Le développement de la chaleur par le frottement est une des premières connaissances acquises par l'humanité : il faudrait remonter à l'antiquité la plus reculée pour trouver l'origine du feu. C'est seulement à la fin du siècle dernier que l'on a songé à mesurer la chaleur dégagée par le frottement.

Benjamin Thomson, comte de Rumford, frappé de la quantité de chaleur considérable que dégage le forage des canons, fit des expériences, à l'arsenal de Munich, en vue de mesurer la chaleur dégagée par le frottement de l'acier sur le bronze.

La masselotte M (*fig.* 11), qui termine un canon de bronze,

Fig. 11.



est creusée en forme de cavité cylindrique. Un foret cylindrique en acier F s'appuie par son extrémité sur le fond de la cavité cylindrique creusée dans la masselotte. Le canon et la

masselotte reçoivent un mouvement commun de rotation autour d'un axe horizontal; le foret d'acier reste fixe.

On peut mesurer la chaleur dégagée en enfermant la masselotte et le foret à l'intérieur d'un calorimètre rempli d'eau : des boîtes à cuir ferment hermétiquement le calorimètre. Dans une expérience, on porta à l'ébullition 10 litres d'eau en deux heures et demie.

Le foret détache de la limaille de bronze. Rumford a constaté que la chaleur spécifique de cette limaille est égale à la chaleur spécifique d'un bloc de bronze. On ne pouvait donc attribuer le dégagement de la chaleur à un changement opéré dans la chaleur spécifique du bronze, au moment où le métal est réduit à l'état de limaille.

Si l'on considère la chaleur comme un mode particulier de mouvement vibratoire, l'élévation de température d'un corps correspond à un accroissement de la force vive du mouvement vibratoire qui constitue la chaleur : cet accroissement de force vive correspond à une dépense de travail.

Les diverses parties d'un corps qui s'échauffe changent de positions, les unes par rapport aux autres. Si l'on admet l'existence de forces qui s'exercent entre les diverses particules des corps, un changement de température entraîne un changement de volume, auquel correspond un travail des forces intérieures, que l'on appelle le *travail intérieur*.

Toute variation de température entraîne à la fois une variation de la force vive du mouvement vibratoire, qui constitue la chaleur, et une variation du travail intérieur. Dans une machine où la chaleur se dégage par frottement, une portion du travail moteur est dépensée pour produire soit un accroissement de force vive du mouvement calorifique, soit un travail intérieur.

Pour élever du même nombre de degrés la température des organes de la machine en les soumettant directement à l'action de la chaleur, en dehors de la machine, il faudrait dépenser une certaine quantité de chaleur : cette quantité de chaleur est employée à produire à la fois un accroissement de force vive du mouvement calorifique et un travail intérieur.

Pour élever du même nombre de degrés la température des organes de la machine, ou, ce qui revient au même, pour effectuer le même travail, on peut procéder de deux manières :

1° On met la machine en mouvement : on dépense alors une partie du travail moteur pour échauffer les organes de la machine.

2° On met la machine au repos et l'on échauffe les organes de la machine : on dépense une certaine quantité de chaleur.

Il existe une dépendance mutuelle entre la quantité de chaleur dégagée par le frottement et une portion du travail moteur.

L'étude du frottement conduit ainsi à admettre une dépendance mutuelle entre le travail dépensé et la quantité de chaleur produite par cette dépense de travail.

J.-R. Mayer, médecin à Heilbronn, a désigné la dépendance qui existe entre le travail dépensé et la chaleur produite sous le nom de principe de l'*Équivalence de la chaleur et de l'effet mécanique.* Il a appelé *équivalent mécanique d'une calorie,* ou *équivalent mécanique de la chaleur,* le travail dépensé pour produire une quantité de chaleur égale à une calorie.

Si l'on évalue le travail en kilogrammètres, comme on le fait habituellement en Mécanique, l'équivalent mécanique de la chaleur est le nombre de kilogrammètres qu'il faut dépenser

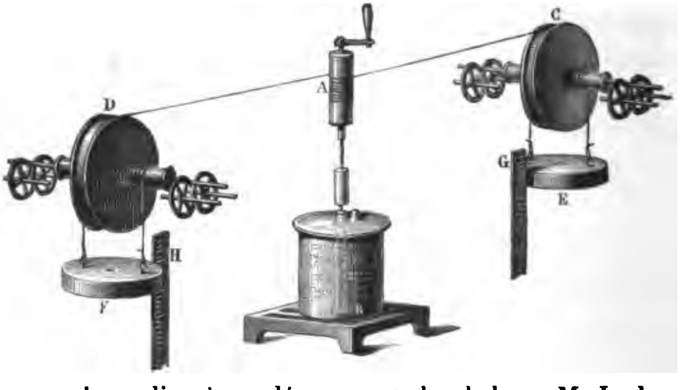
pour que ce travail, employé uniquement à produire de la chaleur, produise une quantité de chaleur égale à une calorie.

Mayer a déduit la valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur de la considération des deux chaleurs spécifiques de l'air. On reviendra, dans le Chapitre suivant, sur cette méthode; on indiquera dans ce Chapitre les principales méthodes employées pour mesurer directement l'équivalent mécanique de la chaleur.

§ 4.

Le frottement d'un liquide contre un corps solide en mou-

Fig. 12.



vement donne lieu à un dégagement de chaleur. M. Joule a déterminé, au moyen de ce phénomène, l'équivalent mécanique de la chaleur.

Un agitateur à palettes, mobile autour d'un axe vertical entre des vannes fixes, se déplace au milieu d'un liquide contenu dans un vase B (*fig.* 12) formant calorimètre. L'agitateur

et le calorimètre sont isolés de manière à empêcher les pertes de chaleur par conductibilité.

L'agitateur est mis en mouvement par deux cordons C et D qui s'enroulent sur le cylindre A auquel est fixé l'agitateur. Chacun de ces cordons s'enroule, d'un autre côté, sur une poulie, mise en mouvement par la chute d'un poids, mobile le long d'une règle verticale divisée.

On diminue la perte de travail moteur, due au frottement de la poulie, en faisant reposer l'axe de la poulie, à chacune de ses extrémités, sur les jantes entrecroisées de deux galets mobiles. C'est la disposition adoptée dans la construction de la machine d'Atwood.

Lorsque les poids moteurs ont parcouru un certain chemin, le travail moteur est le produit obtenu en multipliant la somme des poids moteurs par le chemin parcouru.

Ce travail moteur est employé de trois manières différentes :

1° Une partie de ce travail est dépensée par le frottement du liquide contre les palettes de l'agitateur : c'est ce travail qu'il s'agit d'évaluer;

2° Une autre partie est représentée par la moitié de l'accroissement de la force vive des poids moteurs. Cette force vive est facile à évaluer : on connaît la masse des poids moteurs; il suffit de mesurer leur vitesse à la fin de la chute;

3° Une troisième partie du travail moteur est absorbée par les frottements des diverses parties de l'appareil, abstraction faite du frottement de l'agitateur contre le liquide.

Cette dernière portion du travail moteur est plus difficile à évaluer. On fait une expérience spéciale en supprimant le liquide et le calorimètre.

On enroule les cordons sur le cylindre vertical, qui supporte l'agitateur, de manière que l'un des poids moteurs s'élève, tandis que l'autre s'abaisse. Les poids moteurs égaux

se font alors mutuellement équilibre; en chargeant l'un des poids moteurs d'un poids additionnel, on met l'appareil en mouvement.

Le poids additionnel est choisi de telle sorte que l'appareil prenne une vitesse sensiblement constante et égale à la vitesse moyenne dans l'expérience principale. Le travail moteur est facile à évaluer dans la dernière expérience : la valeur de ce travail est prise comme valeur du travail absorbé par les frottements des diverses parties de l'appareil dans l'expérience principale. Cette correction laisse une assez grande incertitude.

La moyenne des expériences de M. Joule, faites sur l'eau et le mercure, a donné, pour valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur, le nombre 425,9.

Un travail de 425 kilogrammètres environ, dépensé uniquement à produire de la chaleur, produit une quantité de chaleur égale à une calorie.

L'agitation d'un liquide est une source de chaleur. Dans les expériences calorimétriques, on agite le liquide contenu dans le calorimètre, de manière à rendre la température uniforme. Dans les recherches précises, il est nécessaire de tenir compte de la chaleur dégagée par l'agitation du liquide calorimétrique.

Regnault, dans ses recherches sur la chaleur spécifique des gaz sous pression constante, employait un agitateur qui recevait d'une machine un mouvement parfaitement régulier de va-et-vient. La chaleur dégagée par les frottements de l'agitateur et du liquide est alors proportionnelle à la durée de l'expérience.

La chaleur communiquée par le bain d'huile au calorimètre est également proportionnelle au temps. On peut comprendre,

dans une seule et même correction, l'influence due à l'agitation du liquide et l'influence due au serpentin. Une expérience particulière, dans laquelle on supprime le gaz qui traverse le calorimètre, permet d'effectuer la correction relative à ces deux causes de réchauffement du calorimètre.

§ 5.

La percussion des corps solides est une source de chaleur. Un métal s'échauffe sous le marteau : le phénomène est complexe, en général.

L'écrouissage dégage de la chaleur; dans certains cas, il peut déterminer une modification profonde des propriétés du métal. La densité du cuivre augmente; la chaleur spécifique de ce métal diminue à la suite de l'écrouissage.

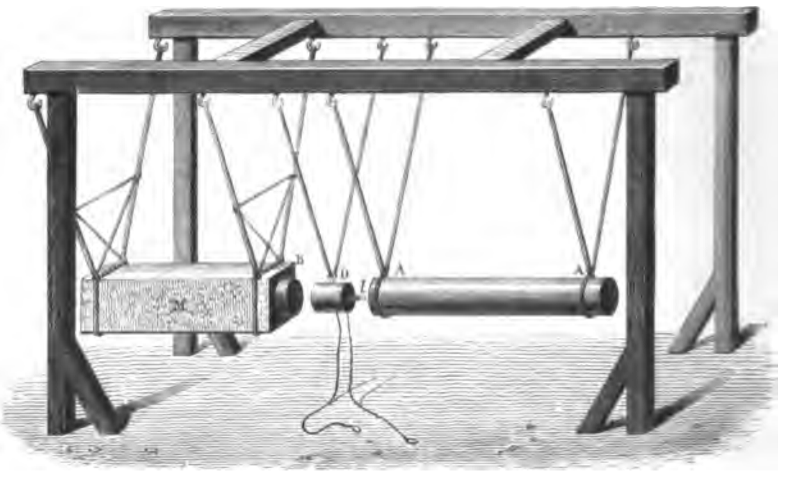
Au travail développé dans la percussion correspond alors, non seulement un dégagement de chaleur, mais encore un travail intérieur qui échappe à toute mesure. Pour déterminer l'équivalent mécanique de la chaleur au moyen de la percussion, il faut que ce travail intérieur soit nul ou négligeable.

Le plomb paraît se prêter à cette détermination. M. Hirn a reconnu, en effet, que la densité et la chaleur spécifique du plomb ne sont pas modifiées par l'écrasement. M. Hirn a pensé que l'écrasement du plomb pouvait servir, d'après cela, à la détermination de l'équivalent mécanique de la chaleur.

Un arbre en fer forgé A (*fig.* 13), pesant 350 kilogrammes, est suspendu horizontalement par deux paires de cordes qui le forcent à se mouvoir, parallèlement à lui-même, dans un plan vertical : cet arbre fait bélier.

L'enclume est un prisme de grès des Vosges M, pesant 941 kilogrammes, suspendu, comme le bélier, à deux paires de

Fig. 13.



cordes. La tête de l'enclume était revêtue d'une pièce épaisse en fer forgé B, boulonnée sur une surface parfaitement dressée.

Entre le bélier et l'enclume est disposé un bloc de plomb D, creusé d'une cavité qui permet de recevoir un thermomètre. Des ficelles permettent d'enlever le plomb après l'écrasement. Les blocs de plomb soumis au choc sont représentés sur la *fig.* 14, avant et après l'écrasement.

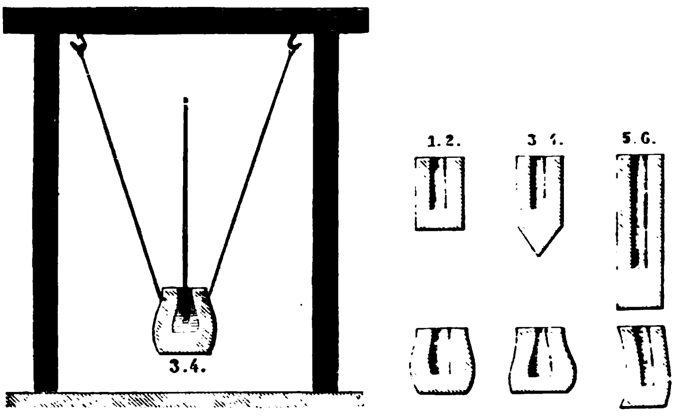
L'enclume est au repos : on élève le bélier à la hauteur voulue et on le laisse tomber. On note le recul de l'enclume, le recul ou l'avance du bélier après le choc. On a ainsi tous les éléments nécessaires pour évaluer le travail dépensé dans l'écrasement du plomb.

Il suffit de déterminer la température du plomb, après le

choc, pour évaluer la quantité de chaleur dégagée dans l'écrasement du plomb.

M. Hirn a déduit de la moyenne de six expériences, dont le

Fig. 14.



plus grand écart ne correspondait pas à 5 kilogrammètres, le nombre 425 pour l'équivalent mécanique de la chaleur.

§ 6.

Un liquide qui s'écoule sous une forte pression est animé d'une grande vitesse. Si l'on reçoit ce liquide dans un vase, le liquide perd sa vitesse; sa température s'élève.

Le travail développé dans la compression du liquide a pour équivalent la quantité de chaleur nécessaire pour échauffer le liquide d'un nombre de degrés, marqué par la différence des

températures du liquide recueilli dans le vase et du liquide contenu dans la pompe servant à le refouler.

M. Hirn a déterminé l'équivalent mécanique de la chaleur au moyen de l'écoulement de l'eau.

L'eau est renfermée dans une pompe en bronze, placée verticalement dans un réservoir spacieux plein d'eau. A la boîte de la soupape d'échappement est adapté un tuyau en cuivre, sortant, en cou de cygne, par le haut du réservoir d'eau, et terminé par un tube de verre effilé.

La tige du piston est pressée par un poids connu. Une expérience préalable permet de déterminer le poids nécessaire pour surmonter le frottement du piston. La section de la pompe a été mesurée. On a ainsi les éléments nécessaires pour évaluer le travail dépensé dans l'écoulement de l'eau.

L'eau est recueillie dans un ballon de verre tenu à l'extrémité d'une tige de bois. Un thermomètre donne l'élévation de la température de l'eau.

M. Hirn a déduit de cette expérience, pour valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur, le nombre 433.

§ 7.

Des expériences exécutées ainsi par des procédés très différents conduisent à des valeurs peu différentes de l'équivalent mécanique de la chaleur. La discussion des diverses expériences a conduit les physiciens à adopter le nombre 425 pour équivalent mécanique de la chaleur. Dans ces derniers temps, à la suite d'expériences qui seront indiquées dans un Chapitre

suivant, on a été conduit à augmenter un peu la valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur.

Si l'on adopte le nombre 425, un travail de 425 kilogrammètres, employé uniquement à produire de la chaleur, produit une quantité de chaleur égale à une calorie. Une calorie coûte 425 kilogrammètres. Le nombre 425 est le prix en kilogrammètres d'une calorie.

Réciproquement, lorsque la chaleur est employée uniquement à produire du travail, il faut dépenser $\frac{1}{425}$ de calorie pour obtenir un travail égal à 1 kilogrammètre. Un kilogrammètre coûte $\frac{1}{425}$ de calorie : le nombre $\frac{1}{425}$ est le prix en quantité de chaleur d'un kilogrammètre : ce nombre a été appelé l'*équivalent calorifique du travail.*

La détermination de l'équivalent mécanique de la chaleur est une donnée très importante dans la théorie de la chaleur; toutefois on exagère souvent l'importance de ce nombre.

Quelques personnes sont disposées à croire que la théorie des effets mécaniques de la chaleur consiste dans la transformation du travail en chaleur ou de la chaleur en travail, et que cette transformation est invariablement régie par une loi d'équivalence.

Il importe de préciser le principe même de l'équivalence et de fixer les limites de ses applications.

Imaginons un système qui passe par une série d'états successifs, parfaitement déterminée.

On peut reproduire cette série d'états successifs de deux manières différentes, soit en dépensant uniquement du travail, soit en dépensant uniquement de la chaleur.

Dans le premier cas, le travail dépensé a été employé de deux manières : une partie de ce travail est employée à augmenter graduellement la force vive du mouvement qui con-

stitue la chaleur, l'autre partie du travail dépensé est consommée en travail intérieur.

Dans le second cas, la quantité de chaleur dépensée a été employée de deux manières : une partie de cette chaleur est employée à augmenter graduellement la force vive du mouvement qui constitue la chaleur, l'autre partie de la chaleur dépensée est consommée en travail intérieur.

La série des états successifs est la même dans les deux cas : l'augmentation graduelle de la force vive du mouvement qui constitue la chaleur est la même dans les deux cas; l'accroissement graduel du travail intérieur est le même dans les deux cas.

Il y a donc une dépendance mutuelle entre le travail dépensé et la quantité de chaleur dépensée : c'est cette dépendance mutuelle qui constitue l'équivalence du travail et de la chaleur.

En fournissant à un corps une certaine quantité de chaleur, on fournit du travail à ce corps. Entre ce travail et le travail produit par des forces extérieures au corps, il n'y a qu'une seule différence.

Lorsque l'on dépense du travail en faisant agir une force, on peut se rendre compte facilement de la direction et de la grandeur de la force : on voit le chemin parcouru par son point d'application. On estime aisément le travail dépensé.

Lorsque l'on dépense de la chaleur en chauffant un corps, on peut mesurer la chaleur dépensée, on ne peut apprécier ni la variation de force vive du mouvement qui constitue la chaleur, ni la variation qu'éprouve le travail intérieur. Le mécanisme de ces phénomènes intimes nous échappe complètement.

Dans aucun cas, le travail ne se transforme en chaleur; dans aucun cas, la chaleur ne se transforme en travail : la chaleur est du travail ou de la force vive.

On évalue le travail en kilogrammètres; on évalue les quantités de chaleur en calories. Pour produire le même effet, on dépense, soit des kilogrammètres, soit des calories : il y a une dépendance mutuelle entre le nombre de kilogrammètres et le nombre de calories. C'est cette dépendance mutuelle qui constitue le principe d'équivalence de la chaleur et du travail.

Si l'on réfléchit aux expériences qui ont servi à déterminer l'équivalent mécanique de la chaleur, on reconnaît que le travail ou la chaleur sont indifféremment employés pour produire une même succession d'états des corps soumis à l'expérience.

Comment détermine-t-on l'équivalent mécanique de la chaleur dans l'expérience de M. Joule sur le frottement des liquides?

Le calorimètre renferme un liquide et un agitateur à zéro, par exemple : on agite le liquide, la température s'élève à 10 degrés, par exemple.

On compare le travail dépensé à la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température du calorimètre de zéro à 10 degrés.

L'expérience de M. Hirn sur l'écrasement du plomb satisfait aux mêmes conditions, si l'on admet que l'écrasement du plomb à température constante ne correspond à aucune variation du travail intérieur.

On prend un bloc de plomb à zéro, on le frappe : la température s'élève à 10 degrés.

On compare le travail dépensé à la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température du plomb de zéro à 10 degrés.

Il en est de même pour l'expérience de M. Hirn sur l'écoulement de l'eau sous de fortes pressions.

On prend un poids déterminé d'eau à zéro; on le lance avec une certaine vitesse dans un ballon de verre. L'eau perd sa vitesse au contact du vase; la température s'élève à 10 degrés.

Pour lancer l'eau avec vitesse, on a dépensé un travail; on compare ce travail à la quantité de chaleur nécessaire pour élever le poids déterminé d'eau de zéro à 10 degrés.

En général, si l'on peut faire passer un corps ou un système de corps par une série déterminée d'états successifs, soit en dépensant uniquement du travail, soit en dépensant uniquement de la chaleur, voici les problèmes que l'on pourra résoudre :

Connaissant le travail nécessaire pour produire une série déterminée d'états successifs, combien faut-il dépenser de chaleur pour effectuer la même série d'opérations?

Si l'on divise le nombre de kilogrammètres dépensés par le nombre 425, on aura le nombre de calories à dépenser pour effectuer la même série d'opérations.

Connaissant la quantité de chaleur dépensée pour produire une série déterminée d'états successifs, combien faut-il dépenser de travail pour effectuer la même série d'opérations?

Si l'on multiplie le nombre de calories dépensées par le nombre 425, on aura le nombre de kilogrammètres à dépenser pour effectuer la même série d'opérations.

Là se borne l'emploi de l'équivalent mécanique de la chaleur. En dehors de ces conditions strictement déterminées, la notion d'équivalence est impuissante.

Par exemple, lorsque l'on dépense du travail mécanique

pour comprimer un corps, il ne faut pas demander, en général, à la notion de l'équivalent mécanique de la chaleur quelle sera la quantité de chaleur dégagée.

Si l'on divise le nombre de kilogrammètres dépensés par l'équivalent mécanique de la chaleur, on n'aura pas, en général, la quantité de chaleur dégagée dans la compression.

On le verra plus tard, certains corps s'échauffent par la compression, tandis que d'autres corps se refroidissent. La notion de l'équivalent mécanique de la chaleur est insuffisante pour déterminer non seulement la grandeur du phénomène thermique qui accompagne une action mécanique, mais le sens même du phénomène thermique.

En dépensant un travail mécanique, bien déterminé, pour opérer la compression d'un corps, la notion seule de l'équivalent mécanique de la chaleur est insuffisante pour savoir si le corps s'échauffera ou se refroidira par compression.

L'équivalence de la chaleur et du travail est un des principes fondamentaux de la théorie de la chaleur : l'équivalent mécanique de la chaleur est une des constantes fondamentales de la chaleur. L'importance qui s'attache à la connaissance exacte de cette constante a produit un grand nombre de recherches dans des voies très diverses. Des méthodes variées, dans des mains habiles, ont donné des nombres assez voisins pour que l'on puisse regarder ces nombres comme des valeurs très approchées de la valeur exacte de l'équivalent mécanique de la chaleur.

L'incertitude qui existe encore aujourd'hui au sujet de la détermination exacte de l'équivalent mécanique de la chaleur ne saurait porter atteinte au principe même de l'équivalence de la chaleur et du travail. Une valeur exacte de l'équivalent mécanique de la chaleur n'a d'utilité réelle que dans les appli-

cations pratiques; sous ce rapport, les valeurs approchées que l'on possède aujourd'hui sont largement suffisantes pour soumettre la théorie à des épreuves décisives.

Le développement progressif de toute science d'observation doit amener des perfectionnements successifs dans l'emploi des méthodes qui permettent de mesurer avec précision les constantes fondamentales. Ces constantes apparaissent comme des valeurs limites dont l'observation s'approche de plus en plus, à mesure que les procédés acquièrent une plus grande délicatesse. La chaleur ne saurait échapper à la loi générale du progrès.

CHAPITRE V.

CHALEUR DE TRANSFORMATION.

Travail externe. — Cycles fermés. — Cycles réversibles et irréversibles. — Chaleur interne. — Décomposition des cycles. — Décomposition d'une transformation élémentaire.

§ 1.

Lorsqu'un corps est soumis à une pression extérieure, un changement de volume du corps entraîne, en chaque point de la surface du corps, un déplacement du point d'application de la pression extérieure qui s'exerce en ce point.

Tout changement de volume du corps est accompagné d'un travail de la pression extérieure : ce travail est appelé le *travail extérieur* ou le *travail externe*.

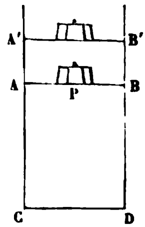
Lorsque la pression extérieure s'exerce uniformément en tous les points de la surface du corps, comme cela a lieu pour la pression atmosphérique, le travail externe est facile à évaluer.

Supposons, par exemple, un gaz renfermé dans un cylindre

ABCD (*fig.* 15), fermé par un piston AB. Lorsque l'équilibre est établi, la base du piston AB supporte une pression P : la pression supportée par l'unité de surface de la base du piston AB s'obtient en divisant la pression P par la base du piston. La pression par unité de surface est la même dans toute l'étendue de la masse gazeuse.

Lorsque le gaz augmente de volume, le piston AB prend la nouvelle position A'B'. Le travail correspondant au déplacement du piston est le produit de la force P par le chemin parcouru AA' : ce travail est égal au produit obtenu en multipliant la pression rapportée à l'unité de surface par l'accroissement de volume ABA'B' de la masse gazeuse.

Fig. 15.



Cette expression du travail extérieur est indépendante de la forme du récipient qui renferme le gaz : cette expression s'applique également aux liquides et aux solides.

En général, tout corps qui éprouve un accroissement de volume déplace les points d'application de la pression extérieure et effectue un travail extérieur.

Lorsque la pression extérieure demeure constante, le travail externe effectué par le corps est égal au produit de l'accroissement de volume du corps par la pression extérieure rapportée à l'unité de surface.

Lorsque la pression extérieure varie pendant le changement

de volume éprouvé par le corps, on peut considérer la variation finie de volume comme une somme de variations infiniment petites; pendant chacune de ces variations infiniment petites, on peut regarder la pression extérieure comme étant constante. Le travail extérieur correspondant à une variation de volume infiniment petite ou le travail externe *élémentaire* est le produit de la variation de volume infiniment petite par la pression extérieure. Le travail externe effectué par le corps qui éprouve une variation de volume finie, sous une pression extérieure variable, est la somme des travaux externes élémentaires.

On a pris pour unité de travail, en Mécanique, le travail dépensé pour élever un kilogramme à un mètre de hauteur : cette unité de travail est le kilogrammètre. Il est commode d'évaluer le travail extérieur en kilogrammètres.

Supposons que l'on prenne pour unité de longueur le mètre : d'après les conventions habituelles de la Géométrie, l'unité de surface est le mètre carré, l'unité de volume est le mètre cube.

Supposons, en outre, que l'on estime les forces en kilogrammes. La pression P exercée par le piston AB, dans le cas précédent, est alors évaluée en kilogrammes : la pression par unité de surface est alors la pression en kilogrammes par mètre carré de surface.

Le déplacement AA′ du piston est évalué en mètres. Le produit de la force P, par le chemin parcouru AA′, est alors évalué en kilogrammètres.

Si l'on évalue les forces extérieures en kilogrammes, les déplacements des points d'application de ces forces en mètres, le travail extérieur est évalué en kilogrammètres. Lorsque la pression extérieure est uniforme, le travail externe a une ex-

pression fort simple, qui dépend de la variation de volume et qui est indépendante de la façon suivant laquelle s'opère le changement de volume.

En prenant pour unité de longueur le mètre, le déplacement AA′ est évalué en mètres, la surface AB est évaluée en mètres carrés, le volume AA′BB′ est évalué en mètres cubes. La pression extérieure est évaluée en kilogrammes par mètre carré de surface.

Le travail externe effectué par un corps qui augmente de volume est exprimé par la règle suivante :

On multiplie l'accroissement de volume du corps, évalué en mètres cubes, par le nombre de kilogrammes que supporte un mètre carré de la surface du corps; le produit ainsi obtenu est la valeur en kilogrammètres du travail extérieur.

Lorsque le travail extérieur est exprimé en kilogrammètres, la quantité de chaleur nécessaire pour effectuer ce travail s'obtient immédiatement : il suffit de multiplier le nombre de kilogrammètres, qui exprime le travail extérieur, par l'équivalent calorifique du travail ou par l'inverse de l'équivalent mécanique de la chaleur.

On obtient ainsi la quantité de chaleur nécessaire pour effectuer le travail extérieur ou, comme on le dit habituellement, la chaleur consommée en travail extérieur.

Toutes les fois qu'un corps éprouve un accroissement de volume, le corps doit prendre à lui-même, ou aux corps environnants, une quantité de chaleur égale à la chaleur consommée en travail extérieur.

On a considéré, dans ce qui précède, le cas d'un accroissement de volume : une diminution de volume donne lieu à des considérations analogues.

Supposons, par exemple, un gaz occupant un volume A′B′CD (*fig.* 15) sous la pression P; supposons que le volume du gaz diminue et se réduise finalement au volume ABCD.

La pression extérieure P effectue un travail égal au produit de cette pression par le chemin parcouru A′A. Ce travail est égal au travail externe effectué par le corps dans la transformation inverse, lorsque le corps passe du volume ABCD au volume A′B′CD.

Toutes les fois qu'un corps éprouve une diminution de volume, la pression extérieure effectue un travail égal au travail effectué par le corps dans la transformation inverse. Le travail effectué par la pression extérieure est appliqué au corps : il a pour équivalent une certaine quantité de chaleur appliquée au corps qui diminue de volume.

On ne peut d'ailleurs prévoir, comme on l'a remarqué à la fin du Chapitre précédent, quel est le sens du phénomène thermique qui accompagne une compression : on ne peut savoir, *a priori*, si un corps s'échauffe ou se refroidit par compression.

§ 2.

Le travail externe peut se représenter par une construction graphique, introduite par Clapeyron dans l'étude de la chaleur.

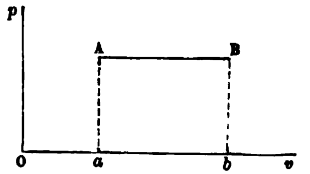
Considérons d'abord le cas le plus simple, celui d'une pression extérieure constante.

Prenons pour abscisses les volumes, pour ordonnées les pressions rapportées à l'unité de surface. Le corps occupe

primitivement le volume O*a* (*fig.* 16) à la pression A*a* : le point figuratif occupe la position A. Le volume augmente et devient O*b*; le point figuratif décrit la droite AB parallèle à l'axe des volumes.

Le travail externe effectué par ce corps est égal à l'aire d'un rectangle ayant pour dimensions la pression par unité de surface A*a* et l'accroissement de volume *ab*. Le travail externe est donc représenté par l'aire du rectangle AB*ab*.

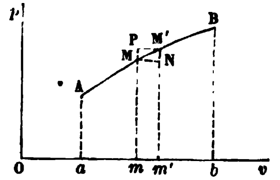
Fig. 16.



Inversement, lorsque le volume du corps diminue et passe de la valeur O*b* à la valeur O*a*, l'aire du rectangle AB*ab* représente le travail externe appliqué au corps.

La pression extérieure, au lieu d'être constante, peut varier pendant les transformations que le corps éprouve. Si l'on prend toujours pour abscisses les volumes occupés par le corps, pour ordonnées les pressions extérieures par unité de surface, le point figuratif décrit une ligne AB (*fig.* 17).

Fig. 17.



Soient M et M' deux points infiniment voisins de cette

ligne AB, Mm et M$'m'$ les ordonnées de ces deux points. Pour l'accroissement de volume mm', la pression augmente et passe de la valeur Mm à la valeur M$'m'$. Menons par les points M et M$'$ des parallèles MN, M$'$P à l'axe des volumes, jusqu'à la rencontre de l'ordonnée infiniment voisine.

Si la pression restait égale à Mm, le travail élémentaire correspondant à l'accroissement de volume mm' serait représenté par l'aire du rectangle MN$m'm$. En réalité, la pression extérieure augmente pendant la transformation élémentaire : le travail externe élémentaire est un peu supérieur à l'aire du rectangle MN$m'm$.

Si la pression extérieure restait égale à M$'m'$, le travail élémentaire correspondant à l'accroissement de volume mm' serait représenté par l'aire du rectangle M$'$Pmm'. En réalité, la pression extérieure est plus faible que M$'m'$; le travail externe élémentaire est un peu inférieur à l'aire du rectangle M$'$Pmm'.

Les aires des deux rectangles MN$m'm$ et M$'$Pmm' diffèrent entre elles de l'aire du rectangle MNM$'$P. Les trois rectangles considérés ici ont une dimension commune mm'; les aires de ces rectangles sont entre elles comme les autres dimensions Mm, M$'m'$ et PM. La longueur PM est infiniment petite par rapport à chacune des longueurs Mm et M$'m'$. Le travail externe élémentaire est donc représenté, à un infiniment petit près, par les aires des deux rectangles MN$m'm$ et M$'$Pmm', ou par l'aire du trapèze curviligne MM$'m'm$. Ce trapèze est limité par la courbe MM$'$, par l'axe des volumes et par deux ordonnées infiniment voisines.

Au lieu d'une transformation élémentaire MM$'$, considérons une transformation finie AB. Menons les ordonnées extrêmes Aa, Bb. Le travail externe effectué par le corps, qui éprouve la transformation AB, est représenté par l'aire du trapèze ABba, limité par la courbe de transformation, par l'axe des

volumes et par les ordonnées extrêmes relatives à l'état initial et à l'état final du corps.

§ 3.

Les transformations qu'un corps peut éprouver sont en nombre infini. En partant d'un état initial déterminé pour arriver à un état final également déterminé, le corps peut éprouver un nombre infini de transformations : en d'autres termes, le point figuratif, pour aller du point A au point B, peut suivre un nombre infini de chemins.

Le nombre des transformations possibles est encore augmenté, si l'on se donne uniquement l'état initial du corps, sans imposer aucune condition relative à l'état final.

Parmi les transformations en nombre infini qu'un corps peut éprouver, en partant d'un état initial déterminé, il en est deux qui offrent un intérêt particulier : la transformation peut s'accomplir à température constante ou sans variation de chaleur.

Dans le premier cas, la courbe décrite par le point figuratif est une ligne isothermique : cette courbe, dans le cas des gaz difficilement liquéfiables, s'écarte peu d'une hyperbole équilatère (p. 31).

Dans le second cas, la courbe décrite par le point figuratif est une ligne adiabatique : cette courbe, dans le cas des gaz difficilement liquéfiables, est une courbe hyperbolique définie par la loi de Laplace (p. 68).

Dans ces deux cas, lorsque la transformation éprouvée par le corps est soit isothermique, soit adiabatique, on peut

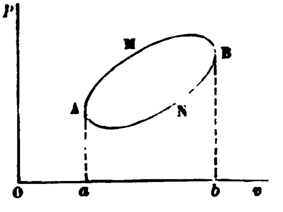
prendre arbitrairement l'état initial du corps ou la position initiale du point figuratif A. La courbe de transformation est définie ; l'état final ne peut être défini que par l'une des coordonnées du point figuratif B : la pression ou le volume.

D'une manière générale, on appelle *cycle* d'opérations une série de transformations successives.

Dans le cas particulier où l'état final est identique à l'état initial, le point figuratif décrit une courbe fermée : on dit alors que le cycle est *fermé*.

La *fig.* 18 représente un cycle fermé AMBNA. L'aire com-

Fig. 18.



prise à l'intérieur de la courbe fermée représente le travail extérieur effectué par le corps ou le travail extérieur appliqué au corps, suivant le sens du mouvement du point figuratif.

Menons les ordonnées Aa, Bb, qui correspondent aux valeurs extrêmes Oa et Ob du volume occupé par le corps qui parcourt le cycle.

Il y a deux cas à considérer au point de vue du mouvement du point figuratif : suivant que le mouvement a lieu dans le sens AMBNA ou dans le sens inverse ANBMA.

Dans le premier cas, lorsque le point figuratif décrit la

courbe AMB, le corps effectue un travail extérieur représenté par l'aire AMB*ba*; lorsque le point figuratif décrit la courbe BNA, le travail externe appliqué au corps est représenté par l'aire BNA*ab*. Le travail externe effectué par le corps qui parcourt le cycle fermé dans le sens AMBNA est la différence de ces deux aires ou l'aire comprise à l'intérieur de la courbe fermée.

Dans le second cas, lorsque le point figuratif décrit la courbe fermée dans le sens ANBMA, l'aire comprise à l'intérieur de la courbe fermée représente le travail extérieur appliqué au corps.

Une question se présente ici : étant donné un cycle fermé, le sens du mouvement du point figuratif est-il arbitraire? Le point figuratif peut-il se mouvoir arbitrairement dans un sens ou dans le sens inverse?

Cette question très importante se présente non seulement à propos des cycles fermés, mais à propos de toute transformation. Prenons, par exemple, la transformation AB (*fig.* 17) : le point figuratif, dans cette transformation, décrit la courbe AB.

La question à poser est celle-ci : le point figuratif peut-il décrire le trajet BA inverse du premier?

§ 4.

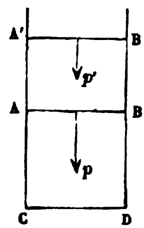
Lorsqu'une transformation s'accomplit, les diverses parties du corps qui éprouve la transformation peuvent avoir des vitesses insensibles ou des vitesses sensibles.

Considérons, par exemple, un gaz renfermé dans un cylindre impénétrable à la chaleur et fermé par un piston. Le gaz occupe primitivement le volume ABCD (*fig.* 19) à une certaine température; il supporte, par unité de surface, une pression p.

On peut concevoir deux séries distinctes d'opérations, telles que le gaz soit ramené finalement à l'état initial, ou deux cycles fermés : ces deux cycles fermés ont des propriétés très différentes.

1° On déplace peu à peu le piston, de manière à augmenter graduellement le volume occupé par le gaz. Le déplacement du piston s'opère avec assez de lenteur pour que les diverses

Fig. 19.



parties du gaz n'acquièrent pas de vitesses sensibles dans ce trajet. Le gaz occupe le volume A'B'CD à une certaine température; la pression du gaz a une valeur p'.

Inversement, en partant de la pression p' et du volume A'B'CD, on peut ramener le gaz, en déplaçant lentement le piston, au volume initial ABCD et à la pression initiale p. Dans ce second trajet, le gaz repasse exactement par les mêmes états intermédiaires que dans le premier trajet.

On dit alors que le premier trajet est *réversible* ou que la première transformation est réversible. Le second trajet est également réversible; la seconde transformation est également réversible.

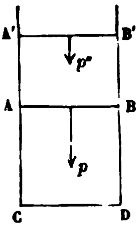
Dans le premier trajet, le gaz éprouve une détente adiaba-

tique (p. 59); dans le second trajet, le gaz éprouve une compression adiabatique. Une transformation adiabatique, en général, est une transformation réversible.

2° Le gaz occupe primitivement le volume ABCD (*fig.* 20) à une certaine température et à la pression p.

On amène brusquement le piston dans la position A′B′ : l'opération dure un temps extrêmement court. Le gaz se précipite avec une vitesse sensible dans l'espace que le piston laisse libre derrière lui dans ce premier trajet. Le gaz, renfermé sous le volume A′B′CD dans le cylindre supposé impénétrable à la chaleur, prend un état d'équilibre : le gaz est

Fig. 20.



alors à une certaine température; il exerce une pression p'. Le gaz a effectué un premier trajet.

Si l'on déplace maintenant le piston avec lenteur, de manière à ramener finalement le gaz à l'état initial, la masse gazeuse, dans ce second trajet, ne repasse pas par les mêmes états intermédiaires que dans le premier trajet. Dans le premier trajet, à un instant donné, le gaz avait une vitesse sensible; dans le second trajet, le gaz n'a pas de vitesse sensible.

On dit alors que le premier trajet n'est pas réversible ou que ce trajet est *irréversible*.

En général, une transformation est réversible lorsque le corps n'a pas de vitesses sensibles pendant la transformation.

Les transformations adiabatiques ont offert un exemple de transformations réversibles; les transformations isothermiques offriraient un second exemple de transformations réversibles.

Une transformation est irréversible lorsque le corps a des vitesses sensibles pendant la transformation. Un gaz qui se précipite dans le vide offre un exemple de transformations irréversibles.

Un cycle est réversible lorsque toutes les opérations du cycle sont réversibles. Un cycle est, au contraire, irréversible lorsque l'une des opérations du cycle est irréversible.

Lorsqu'un cycle est à la fois fermé et réversible, le point figuratif peut parcourir le cycle dans un sens ou dans le sens inverse. Lorsqu'un cycle fermé est irréversible, le point figuratif ne peut décrire le cycle que dans un sens unique et déterminé.

La considération de réversibilité joue un rôle très important dans la théorie de la chaleur. Dans une transformation irréversible, les diverses parties du système ont des vitesses sensibles; dans les transformations irréversibles, les diverses parties du système éprouvent des variations de force vive équivalentes : chacune de ces variations de force vive représente un travail.

Dans les transformations réversibles, au contraire, les diverses parties du système ont des vitesses insensibles; il n'y a pas lieu, par conséquent, de tenir compte de la variation de la force vive des différentes parties du système qui éprouve une transformation réversible.

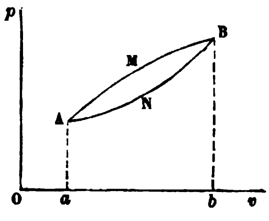
§ 5.

Considérons une transformation réversible AB (*fig.* 21). Le corps qui éprouve cette transformation absorbe une certaine quantité de chaleur; cette quantité de chaleur se compose de trois parties :

1° La chaleur consommée par le travail externe;

2° La chaleur consommée par l'accroissement de force vive du mouvement intérieur qui constitue la chaleur;

Fig. 21.



3° La chaleur consommée par le travail intérieur ([1]).

Le travail externe est représenté par l'aire AB*ba*; ce travail est toujours facile à évaluer lorsque l'on connaît le mode de transformation AB : la chaleur consommée en travail externe est facile à évaluer.

Le mode particulier de mouvement qui constitue la chaleur

([1]) La distinction entre le travail externe et le travail interne a été introduite par M. Clausius, dans la Théorie de la chaleur, 1850. (*Théorie mécanique de la chaleur,* t. I, p. 24.)

n'est pas défini; les actions qui s'exercent entre les diverses parties d'un corps ne sont pas connues : la nature du mouvement calorifique et du travail interne est indéterminée.

M. Clausius a introduit dans la Théorie de la chaleur la considération d'une quantité particulière ([1]) qui a été désignée, pour abréger, par M. Zeuner, sous le nom de *chaleur interne*.

La variation de la chaleur interne représente la somme de deux autres quantités : l'accroissement de la chaleur réellement existante à l'intérieur du corps et la chaleur consommée par le travail intérieur.

En introduisant la considération de la chaleur interne, la quantité de chaleur absorbée par un corps qui éprouve une transformation réversible AB se compose de deux parties : la chaleur consommée par le travail externe et la variation de la chaleur interne.

La variation de la chaleur interne dans un trajet réversible dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système.

Pour établir cette proposition, représentons l'état initial par le point A, l'état final par le point B. Soient AMB, ANB deux trajets réversibles.

La chaleur absorbée dans le trajet AMB se compose de deux parties : la chaleur consommée par le travail externe AMB*ba* et la variation de la chaleur interne.

La chaleur absorbée dans le trajet ANB se compose de deux parties : la chaleur consommée par le travail externe ABN*ba* et la variation de la chaleur interne.

La différence des quantités de chaleur absorbées dans les deux trajets AMB et ANB se compose de deux parties : la chaleur consommée pour effectuer le travail externe AMBNA

([1]) *Théorie mécanique de la chaleur*, t. I, p. 34 (1850); p. 134 et 294.

et la différence des variations de la chaleur interne dans les deux trajets AMB et ANB.

Considérons maintenant le cycle d'opérations AMBNA, composé de deux parties : le trajet direct de A vers B, en passant par le point M; le retour de B à A, en passant par le point N. Dans ce dernier trajet BNA, le corps abandonne une quantité de chaleur égale à la quantité de chaleur absorbée pour parcourir le trajet inverse ANB.

Le cycle est fermé; le corps est revenu à l'état initial. Il n'y a que deux phénomènes en jeu : la dépense de chaleur et la production du travail extérieur. La différence des quantités de chaleur absorbées dans les deux transformations AMB et ANB est égale à la chaleur consommée par le travail externe que représente l'aire du cycle AMBNA; par suite, la variation de la chaleur interne est la même dans le trajet AMB et dans le trajet ANB.

Ainsi, lorsque l'on passe d'un état initial déterminé à un état final déterminé, par une transformation réversible, la variation de la chaleur interne est indépendante du trajet accompli ou de la forme de la courbe de transformation.

L'étude des transformations irréversibles est beaucoup plus complexe que celle des transformations réversibles. Les diverses parties du corps, à un instant donné, possèdent des vitesses sensibles : il peut dès lors arriver que la température et la pression n'aient pas, à un instant donné, des valeurs uniformes dans toute la masse du corps soumis à une transformation non réversible.

L'étude des transformations irréversibles se simplifie, toutefois, beaucoup dans le cas particulier où l'on suppose le corps en équilibre au commencement et à la fin de la transformation irréversible. La variation de la force vive des di-

verses parties du corps est nulle dans la transformation : la chaleur absorbée dans la transformation irréversible est égale, d'une manière générale, à la chaleur consommée par le travail externe, augmentée de la variation de la chaleur interne.

La variation de la chaleur interne dépend uniquement de l'état initial et de l'état final lorsque l'équilibre existe au commencement et à la fin de la transformation irréversible.

Pour établir cette proposition, supposons la transformation AMB (*fig.* 21) irréversible : aux points A et B l'équilibre est établi. Imaginons, en outre, une transformation réversible ANB.

Le corps peut parcourir le trajet AMB; le corps peut parcourir le trajet ANB et le trajet inverse. Le corps peut parcourir le cycle fermé AMBNA, dans ce sens entièrement déterminé.

On peut, dès lors, répéter exactement le raisonnement que l'on vient de faire dans le cas où la transformation AMB est réversible. On arrive ainsi à cette conclusion :

La variation de la chaleur interne est la même lorsque le corps passe de l'état initial à l'état final, soit par un trajet réversible, soit par un trajet irréversible, si le corps est en équilibre au commencement et à la fin du trajet irréversible.

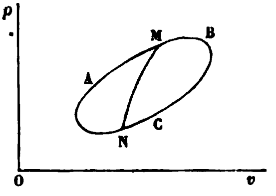
§ 6.

Un cycle fermé peut être remplacé par d'autres cycles fermés.

Considérons, par exemple, le cycle fermé ABC (*fig.* 22). Menons une ligne MN, telle que la transformation effectuée sur cette ligne soit réversible. Il existe, en général, une infinité de lignes qui peuvent satisfaire à la condition de réversibilité : les lignes isothermiques et les lignes adiabatiques satisfont, en particulier, à cette condition.

Supposons que le cycle ABC soit parcouru dans le sens ABC. Ce cycle peut être remplacé par les deux cycles suivants : le

Fig. 22.



cycle AMN parcouru dans le sens AMN et le cycle MBN parcouru dans le sens MBN. La somme algébrique des quantités de chaleur absorbées dans la transformation MN et dans la transformation inverse NM est nulle. Le travail externe effectué par le corps qui parcourt le cycle ABC est égal à la somme des travaux externes effectués par le corps qui parcourt successivement les deux cycles AMN et MBN.

Lorsque le cycle primitif ABC est réversible, les deux cycles AMN et MBN, provenant de la décomposition, sont également réversibles. Il n'en est plus de même lorsque le cycle primitif est irréversible. Supposons que le point figuratif puisse parcourir seulement le cycle dans le sens ABC, et considérons, en particulier, la ligne NAM.

Deux cas peuvent se présenter. Lorsque la ligne de transformation NAM est réversible, le cycle AMN est lui-même réversible : la ligne de transformation MBN est nécessairement irréversible; le cycle MBN est irréversible. Lorsque la

ligne de transformation NAM est irréversible, le cycle AMN est irréversible : selon que la ligne de transformation MBN est elle-même réversible ou irréversible, le cycle MBN est réversible ou irréversible.

Le même raisonnement s'applique à la ligne de transformation MBN. En général, lorsque le cycle primitif est irréversible, l'un des deux cycles provenant de sa décomposition est nécessairement irréversible, l'autre cycle peut être réversible ou irréversible.

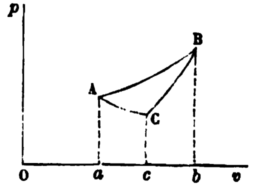
On peut imaginer une infinité de lignes de transformation analogues à la ligne MN; par suite, on peut décomposer un cycle donné en un nombre quelconque de cycles équivalents.

§ 7.

Un mode de décomposition analogue s'applique aux transformations élémentaires.

Considérons une ligne de transformation AB (*fig.* 23).

Fig. 23.



Menons par le point A une ligne de transformation réversible AC; menons par le point B une ligne de transformation réversible BC, qui coupe la ligne AC au point C.

Considérons deux transformations accomplies, l'une suivant la ligne AB, l'autre suivant le contour ACB. L'état initial, représenté par la position A du point figuratif, est le même dans les deux cas; l'état final, représenté par la position B du point figuratif, est le même dans les deux cas : la variation de la chaleur interne est la même dans les deux cas.

Examinons maintenant les quantités de chaleur consommées en travail externe dans les deux opérations. Menons les ordonnées A*a*, B*b*, C*c* des trois points A, B, C.

Dans la première opération, accomplie suivant la ligne AB, le travail externe effectué par le corps est représenté par l'aire du trapèze curviligne AB*ab*. Dans la seconde opération, accomplie suivant le contour ACB, le travail externe effectué est représenté par la somme des aires des deux trapèzes curvilignes AC*ac* et CB*cb*. La différence entre les valeurs du travail externe accompli dans les deux opérations est représentée par l'aire du triangle curviligne ABC. Les quantités de chaleur consommées en travail externe dans les deux opérations ont une différence équivalente à l'aire du triangle ABC.

Lorsque l'aire de ce triangle ABC est finie, il existe, par cela même, une différence finie entre les quantités de chaleur consommées en travail externe dans les deux opérations : lorsque l'aire du triangle ABC est, au contraire, infiniment petite par rapport à l'aire du trapèze AB*ab*, la différence entre les quantités de chaleur consommées en travail externe dans les deux opérations est infiniment petite par rapport à la quantité de chaleur consommée en travail externe dans la transformation AB.

Cette condition se trouve réalisée, d'une manière générale, lorsque le contour ACB est infiniment voisin de la ligne AB. Deux cas peuvent se présenter suivant que la ligne AB a une longueur finie ou une longueur infiniment petite.

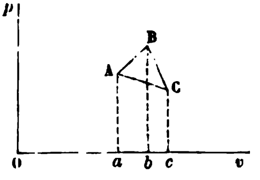
Lorsque la ligne AB a une longueur finie, les deux lignes

AC et BC doivent être infiniment voisines de la ligne AB. Au lieu de deux lignes AC et BC, on pourrait imaginer un plus grand nombre de lignes analogues; le contour formé par l'ensemble de ces lignes doit être infiniment voisin de la ligne AB.

Lorsque la ligne AB a une longueur infiniment petite, les deux lignes AC et BC doivent avoir également des longueurs infiniment petites. Une transformation élémentaire AB peut se décomposer en deux autres transformations élémentaires AC et CB.

Si l'on prend pour les éléments AC et BC (*fig.* 24) des élé-

Fig. 24.



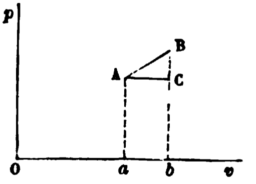
ments appartenant, l'un à une ligne isothermique, l'autre à une ligne adiabatique, toute transformation élémentaire AB peut être considérée comme résultant de deux transformations élémentaires : l'une isothermique, l'autre adiabatique. La quantité de chaleur absorbée dans la transformation élémentaire AB est égale, à un infiniment petit près, à la quantité de chaleur absorbée dans la transformation isothermique correspondante.

On peut également décomposer une transformation élémentaire AB (*fig.* 25) suivant deux directions respectivement parallèles aux axes coordonnés. Menons par le point A une parallèle à l'axe des volumes; menons par le point B une parallèle à l'axe des pressions : ces deux droites se coupent au point C.

La quantité de chaleur absorbée dans la transformation

élémentaire AB est égale, à un infiniment petit près, à la somme des quantités de chaleur absorbées dans les deux transformations élémentaires AC et CB. La première transforma-

Fig. 25.



tion a lieu sous pression constante; la seconde transformation a lieu sous volume constant.

Ce mode de décomposition reproduit l'expression de la chaleur de transformation élémentaire, lorsque l'état d'un corps est défini par le volume et par la pression.

CHAPITRE VI.

LES GAZ PARFAITS.

Travail intérieur des gaz. — Gaz parfaits. — Détermination de l'équivalent mécanique de la chaleur : méthode de Mayer. — Compression brusque des gaz. — Machines à air chaud. — Mouvement des projectiles dans les armes à feu.

§ 1.

Lorsqu'un corps est soumis à une pression uniforme dans toute l'étendue de sa surface, l'évaluation du travail externe effectué par le corps qui éprouve une transformation déterminée n'offre pas, en général, de grandes difficultés. Il n'en est pas de même pour le travail intérieur.

Une expérience imaginée par Gay-Lussac montre que le travail intérieur a une valeur très faible dans l'air. L'expérience de Gay-Lussac a été répétée depuis par M. Joule et par Regnault.

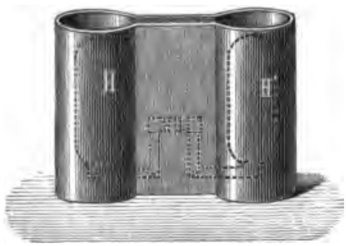
Deux réservoirs H et H′ (*fig.* 26), de même capacité, sont placés dans un calorimètre rempli d'eau : ces deux réservoirs peuvent communiquer l'un avec l'autre au moyen d'un tube muni d'un robinet. Deux autres robinets permettent, en outre,

de remplir à volonté l'un des réservoirs de gaz ou de faire le vide dans l'un des réservoirs.

Le robinet, qui établit la communication entre les réservoirs, est fermé. Le réservoir H est rempli d'air, à la pression de 20 atmosphères : le vide est fait dans l'autre réservoir H′.

Lorsque l'équilibre de température est établi entre chacun des réservoirs et l'eau du calorimètre, on ouvre le robinet de communication. L'air se précipite du réservoir H dans le réservoir H′. A la fin de l'expérience, lorsque l'équilibre est

Fig. 26.



établi, on n'observe aucune variation de température de l'eau du calorimètre.

Les expériences calorimétriques, du genre de celle-ci, n'offrent pas, en général, une grande sensibilité, par suite de la masse d'eau considérable qu'elles exigent. M. Joule avait diminué, autant que possible, cette masse d'eau, en employant un calorimètre d'un volume aussi faible que possible.

Si la variation de température n'est pas rigoureusement nulle dans cette expérience, elle est certainement très faible. Nous supposerons la variation de température rigoureusement nulle; les conséquences que l'on peut tirer alors de cette expérience seront, en tout cas, très voisines de la réalité.

La température est restée constante : le calorimètre n'a pas cédé de chaleur au gaz et n'a pas reçu de chaleur. Le travail externe est nul. La variation de la chaleur interne est donc nulle dans cette expérience.

Ainsi, à température constante, la chaleur interne d'un gaz est indépendante du volume du gaz, lorsque le volume du gaz augmente du simple au double.

La transformation qui a lieu dans l'expérience précédente est une transformation irréversible : le gaz est en équilibre au commencement et à la fin de la transformation. La variation de la chaleur interne dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du gaz.

L'état d'un gaz dépend à la fois de la température et du volume occupé par le gaz. Dans l'expérience précédente, la température n'a pas changé; la chaleur interne est indépendante du volume à température constante. On déduit de là cette autre propriété : la variation de la chaleur interne est proportionnelle à l'accroissement de température.

Sous volume constant, la variation de la chaleur interne pour l'unité de poids d'un corps, d'une manière générale, est le produit de la chaleur spécifique sous volume constant par la variation de température. La chaleur spécifique sous volume constant du gaz, soumis à l'expérience précédente, est indépendante de la densité du gaz à une même température.

Pour tout gaz, satisfaisant aux conditions de l'expérience précédente, la chaleur absorbée par le gaz, dans toute espèce de transformation élémentaire, est facile à évaluer. Une transformation élémentaire est caractérisée par une variation de volume infiniment petite et par une variation de température infiniment petite. La chaleur absorbée par le gaz qui éprouve cette transformation élémentaire est la somme de deux quantités : la chaleur consommée par le travail externe et la chaleur absorbée par le gaz sous volume constant pour la varia-

tion de température infiniment petite qui accompagne la transformation élémentaire.

Cette propriété permet d'interpréter facilement l'expérience précédente.

Le réservoir H renferme primitivement de l'air à la pression de 20 atmosphères. Imaginons cette masse gazeuse divisée en deux parties égales, dont l'une occupe le réservoir H à la fin de l'expérience; l'autre partie de la masse gazeuse occupe le réservoir H' à la fin de l'expérience.

Des deux côtés du plan idéal qui sépare la masse gazeuse en deux parties égales, la pression est la même à chaque instant. La masse de gaz qui reste dans le réservoir H effectue un travail extérieur pendant l'expansion du gaz : cette masse de gaz éprouve un abaissement de température équivalent.

Un travail extérieur égal au premier est appliqué à la masse de gaz contenue dans le réservoir H', à la fin de l'expérience : cette masse de gaz éprouve une élévation de température équivalente.

La température du réservoir H s'abaisse d'un certain nombre de degrés; la température du réservoir H' s'élève du même nombre de degrés. Finalement, le calorimètre n'éprouve aucune variation de température dans l'expérience précédente.

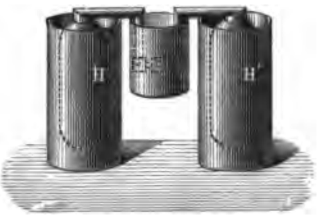
Cette conclusion est vérifiée directement par l'expérience. Gay-Lussac opérait sur deux ballons placés dans l'air, et il disposait des thermomètres au centre de chacun des ballons. Chaque thermomètre emploie un certain temps pour se mettre en équilibre de température avec le gaz; l'influence des parois est alors une cause d'erreur appréciable.

M. Joule plaçait chacun des ballons dans un calorimètre à

eau séparé (*fig.* 27). De cette manière, on peut mesurer l'abaissement de température dans l'un des ballons et l'élévation de température dans l'autre ballon.

Si l'on accepte les résultats des expériences précédentes

Fig. 27.



comme des résultats exacts, il faut en conclure que la variation de la chaleur interne, à température constante, est nulle dans l'air. Cette variation de chaleur interne est, en général, la somme de deux quantités : l'accroissement de la chaleur réellement existante à l'intérieur du corps et la chaleur consommée par le travail interne. La variation de température est nulle ; on peut donc exprimer les résultats des expériences précédentes sous la forme suivante :

A température constante, le travail intérieur de l'air est nul.

On peut affirmer, tout au moins, que si ce travail intérieur n'est pas rigoureusement nul, il est certainement très faible.

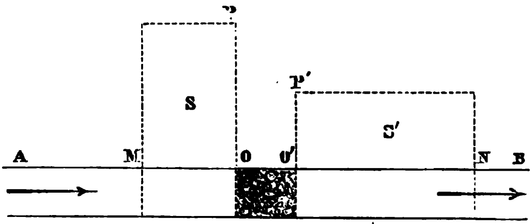
§ 2.

MM. W. Thomson et Joule ont imaginé une méthode plus

sensible que la précédente, pour mettre en évidence l'existence du travail intérieur dans les gaz.

Un tube AB (*fig.* 28) est séparé en deux parties au moyen d'un tampon OO', fortement comprimé, de coton cardé ou de bourre de soie. Une pompe foulante introduit le gaz par l'extrémité A du tube; l'autre extrémité B s'ouvre dans l'atmo-

Fig. 28.



sphère. Le mouvement de la pompe foulante est réglé de manière à rendre permanent le régime du gaz qui s'écoule à travers le diaphragme poreux.

Lorsque le régime permanent est établi, on peut regarder le gaz comme étant en équilibre de chaque côté du diaphragme poreux : on peut négliger la variation de force vive qui correspond au déplacement de la masse gazeuse.

La portion OA du tube qui renferme le gaz comprimé est entourée d'un bain qui maintient la température constante dans cette partie de l'appareil; on mesure la température dans la portion O'B de l'appareil.

Si l'on admet que l'écoulement du gaz ait lieu sans variation de chaleur, si l'on admet que le gaz soit dépourvu de travail intérieur, l'écoulement du gaz est accompagné d'une variation de température qui dépend uniquement du travail extérieur effectué par le gaz qui s'écoule.

Pour évaluer ce travail extérieur, considérons dans la portion du tube une masse de gaz OM : élevons au point O une

perpendiculaire OP égale à la pression du gaz par unité de surface, dans cette partie de l'appareil. L'aire S du rectangle, ayant pour dimensions OM et OP, représente le travail extérieur appliqué à la masse de gaz OM, lorsque cette masse s'écoule à travers le diaphragme poreux.

Cette masse de gaz occupe dans la portion O′B du tube une longueur O′N. Élevons au point O′ une perpendiculaire O′P′ égale à la pression du gaz dans cette partie de l'appareil. L'aire S′ du rectangle, ayant pour dimensions O′N et O′P′, représente le travail extérieur effectué par la masse gazeuse considérée.

En somme, la masse gazeuse, qui s'écoule dans l'appareil, effectue un travail extérieur représenté par la différence des aires S′ et S des deux rectangles. Si ces deux aires sont égales, on ne doit pas observer de variation de température dans l'écoulement du gaz; au contraire, suivant que l'aire S′ est supérieure ou inférieure à l'aire S, l'écoulement du gaz doit être accompagné d'un refroidissement ou d'un réchauffement : la température de la portion O′B du tube doit être inférieure ou supérieure à la température de la portion OA du tube.

L'appareil de MM. W. Thomson et Joule est une sorte de crible, à travers lequel on fait passer les gaz pour reconnaître l'existence du travail intérieur.

MM. W. Thomson et Joule ont observé, par cette méthode, l'air, l'hydrogène et l'acide carbonique.

Ces différents gaz se refroidissent en traversant l'appareil. Le refroidissement de l'air est sensiblement proportionnel à la différence des pressions dans les deux parties de l'appareil. Le refroidissement de l'hydrogène est beaucoup plus faible que le refroidissement de l'air. Le refroidissement de l'acide carbonique, au contraire, est beaucoup plus considérable.

On a conclu de ces expériences que le travail intérieur,

déjà sensible pour l'hydrogène, devient plus grand pour l'air et beaucoup plus considérable pour l'acide carbonique.

Des expériences délicates sont nécessaires pour mettre en évidence le travail intérieur dans l'hydrogène et dans l'air. On est donc conduit à admettre, comme très probable, l'existence d'un état particulier des gaz, pour lequel le travail intérieur soit nul : cet état particulier est désigné sous le nom d'*état parfait*.

L'état gazeux parfait doit être considéré comme un état limite. Les gaz difficilement liquéfiables, tels que l'air, l'hydrogène, se rapprochent beaucoup de cet état limite, dans les conditions où l'on observe habituellement ces gaz.

§ 3.

Si l'on néglige le travail intérieur, la quantité de chaleur absorbée par un gaz, comme on l'a vu précédemment, se compose de deux parties : la chaleur consommée par le travail externe et la chaleur absorbée par le gaz, en supposant que la variation de température ait lieu sous volume constant.

Cette règle est générale; elle s'applique à toute espèce de transformation; en particulier, aux transformations accomplies sous pression constante. Il en résulte une liaison entre la chaleur spécifique d'un gaz sous pression constante et la chaleur spécifique du gaz sous volume constant.

Considérons, par exemple, 1 kilogramme de gaz à zéro sous la pression de l'atmosphère, et supposons que l'on élève la température du gaz d'un degré sous la pression constante de l'atmosphère.

La quantité de chaleur absorbée par le gaz est la chaleur spécifique du gaz sous pression constante. Elle se compose de deux parties : 1° la quantité de chaleur absorbée par le gaz sous volume constant, lorsque la température s'élève d'un degré, ou la chaleur spécifique du gaz sous volume constant; 2° la chaleur consommée en travail extérieur.

La différence entre la chaleur spécifique d'un gaz sous pression constante et la chaleur spécifique du gaz sous volume constant est donc égale à la chaleur consommée en travail externe, lorsque la température du gaz s'élève d'un degré sous pression constante.

C'est au moyen de cette relation que J.-R. Mayer a donné, en 1842, la première valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur.

Nous allons appliquer cette relation à l'air atmosphérique.

La chaleur spécifique de l'air sous la pression de l'atmosphère, entre — 30° et + 10°, a pour valeur 0,23771, d'après les expériences de Regnault. La chaleur spécifique de l'air sous pression constante ne varie pas avec la température; on peut donc prendre le nombre 0,23771 comme chaleur spécifique de l'air à zéro.

Le rapport de la chaleur spécifique de l'air sous pression constante à la chaleur spécifique de l'air sous volume constant est égal à 1,41, d'après les expériences de Cazin. On déduit de là, pour la chaleur spécifique de l'air sous volume constant, le nombre 0,16858.

La différence des deux chaleurs spécifiques 0,06913 représente en calories la chaleur consommée en travail extérieur, lorsque l'air se dilate sous la pression de l'atmosphère. Ce travail extérieur est facile à évaluer.

Un mètre cube d'air, d'après les expériences de Regnault,

pèse, à zéro et sous la pression de l'atmosphère, $1^{kg},2932$. Le volume spécifique de l'air ou le volume d'un kilogramme d'air a pour valeur, en mètres cubes, $\frac{1}{1,2932}$.

D'après les expériences de Regnault, le coefficient de dilatation de l'air est égal à 0,00367 sous la pression de l'atmosphère. La dilatation du volume spécifique de l'air, pour une élévation de température d'un degré, est égale à

$$\frac{1}{1,2932} \times 0,00367.$$

La pression atmosphérique correspond à 10333 kilogrammes par mètre carré de surface.

Le travail externe effectué par l'air en se dilatant sous la pression de l'atmosphère a pour valeur, en kilogrammètres,

$$10333 \times \frac{0,00367}{1,2932} = 29^{kgm},32.$$

En divisant ce nombre de kilogrammètres, 29,32 par le nombre de calories 0,06913, on déduit, pour valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur, le nombre

$$424,2.$$

Mayer, en 1842, en prenant pour chaleur spécifique de l'air sous pression constante le nombre donné par les expériences de Delaroche et Bérard, avait trouvé, pour l'équivalent mécanique de la chaleur, le nombre 365.

Le nombre 424,2, calculé d'après la valeur assignée par Regnault à la chaleur spécifique de l'air sous pression constante, est très voisin des nombres obtenus directement par M. Joule et par M. Hirn au moyen de méthodes diverses. Les expériences de Regnault sur la chaleur spécifique des gaz ont fourni un élément très important dans la théorie de la chaleur.

Les expériences de Regnault, sur la vitesse du son dans l'air, l'ont conduit à prendre pour le rapport des deux chaleurs spécifiques de l'air le nombre 1,3945. La valeur correspondante de l'équivalent mécanique de la chaleur est alors 436: ce nombre est un peu supérieur au précédent.

Le même calcul, répété pour les gaz voisins de l'air atmosphérique, donne des valeurs de l'équivalent mécanique de la chaleur très peu différentes.

Ce calcul suppose que le travail intérieur soit très faible : le calcul perd sa raison d'être pour des gaz facilement liquéfiables, tels que l'acide carbonique, pour lesquels le travail intérieur a une valeur notable.

§ 4.

On a vu, à la fin du Chapitre précédent, que la notion de l'équivalent mécanique de la chaleur était généralement insuffisante pour déterminer non seulement la grandeur, mais le sens même de l'effet thermique qui accompagne une compression.

Dans le cas des gaz parfaits, le problème est, au contraire, facile à résoudre. La compression est produite par un travail. Si l'on suppose le gaz renfermé dans un vase impénétrable à la chaleur, ou si l'on suppose que la compression ait lieu sans variation de chaleur, le travail dépensé pour effectuer la compression a pour équivalent la quantité de chaleur nécessaire pour échauffer le gaz sous volume constant.

La chaleur spécifique du gaz sous volume constant est connue; on a les éléments nécessaires pour calculer l'éléva-

tion de température qu'éprouve le gaz lorsque l'on connaît le travail développé pour comprimer le gaz.

L'étude des gaz parfaits, par sa facilité même, peut servir à montrer la différence, parfois considérable, que présentent les phénomènes thermiques produits par la compression, suivant la manière dont la compression est opérée.

A propos des transformations réversibles et irréversibles, nous avons pris comme exemple la compression d'un gaz, sans variation de chaleur. Nous avons examiné précédemment (p. 68) l'effet thermique produit par la compression adiabatique, lorsque le phénomène est réversible; le phénomène est beaucoup plus complexe lorsque la condition de réversibilité n'est plus satisfaite.

Une masse de gaz est renfermée à zéro, sous la pression de l'atmosphère, dans un cylindre impénétrable à la chaleur et fermé par un piston. On exerce subitement une pression de 10 atmosphères sur le piston mobile : le piston se déplace et parcourt un certain chemin, au bout duquel la vitesse du piston s'annule.

Si l'on admet qu'à cet instant la pression du gaz soit égale à la pression de 10 atmosphères, exercée sur le piston, le problème est entièrement déterminé. Le calcul donne une élévation de température d'environ 700 degrés.

On a calculé précédemment (p. 68) l'élévation de température qu'éprouve la masse gazeuse, prise dans les mêmes conditions initiales, lorsque la pression s'accroît graduellement, sans variation de chaleur, depuis 1 atmosphère jusqu'à 10 atmosphères : l'élévation de température est alors d'environ 273 degrés.

Une compression brusque, sans variation de chaleur, peut donc produire une élévation de température bien supérieure à celle que l'on obtient au moyen d'une compression lente, sans variation de chaleur. Dans l'exemple considéré, pour une

même pression finale de 10 atmosphères, les élévations de température sont entre elles à peu près dans le rapport de 2,5 à l'unité.

L'expérience du briquet à air est loin d'être aussi simple qu'on pourrait le supposer, de prime abord. On sait que pour enflammer l'amadou il est nécessaire d'opérer une compression brusque. L'élévation de température est beaucoup plus considérable que si la compression a lieu lentement.

Cette différence ne tient pas seulement à la perte de chaleur qui s'opère au contact de la paroi de verre du briquet. La chaleur dégagée dans la compression du gaz emploie un certain temps pour se propager dans la paroi du briquet : une compression brusque a évidemment pour effet de diminuer la perte de chaleur, mais cette raison est insuffisante pour motiver l'avantage d'une compression brusque.

En supposant que le phénomène se produise dans les deux cas, sans variation de chaleur, la différence des effets thermiques est liée à la différence qui existe entre les valeurs du travail dépensé pour effectuer la compression.

Il ne suffit pas de dire qu'une compression a lieu sans variation de chaleur, pour que l'on puisse calculer la variation de température correspondante. Il faut dire, en outre, comment s'opère la compression sans variation de chaleur.

La compression adiabatique peut avoir lieu de telle façon que la pression du gaz soit égale, à chaque instant, à la pression extérieure ou en diffère infiniment peu : cette compression adiabatique est réversible.

La compression adiabatique peut avoir lieu de telle façon que la pression extérieure excède, à chaque instant, d'une quantité finie la pression du gaz : cette compression adiabatique n'est pas réversible.

Les phénomènes thermiques qui accompagnent ces deux modes de compression adiabatique peuvent être bien différents. Il en est de même pour la détente.

Une détente adiabatique peut avoir lieu de telle façon que la pression du gaz soit égale, à chaque instant, à la pression extérieure ou en diffère infiniment peu : cette détente adiabatique est réversible.

Une détente adiabatique peut avoir lieu de telle façon que la pression du gaz excède, à chaque instant, d'une quantité finie la pression extérieure : cette détente adiabatique est irréversible.

Les phénomènes thermiques qui accompagnent ces deux modes de détente peuvent être fort différents. La détente *adiabatique réversible* d'un gaz parfait ou dépourvu de travail intérieur est toujours accompagnée d'un refroidissement. La détente *adiabatique irréversible* du même gaz peut se produire sans changement de température; c'est ce qui a lieu lorsque le gaz se détend dans le vide : c'est l'expérience de Gay-Lussac, répétée par M. Joule et par Regnault, expérience qui a permis de reconnaître que le travail intérieur est très faible dans les gaz.

Il ne suffit pas de dire qu'une transformation est adiabatique pour la définir. Si l'on ajoute comme condition que la transformation adiabatique est réversible, la transformation est entièrement déterminée. Si l'on dit seulement que la transformation adiabatique est irréversible, la définition est incomplète : il faut ajouter une condition pour définir le mode de transformation.

Lorsqu'il est question de transformations adiabatiques, on sous-entend ordinairement la condition de réversibilité. Les transformations adiabatiques dont il a été question dans le Chapitre III sont essentiellement réversibles : la pression du gaz et la pression extérieure ont, à chaque époque de la trans-

formation, une différence infiniment petite. C'est à la transformation adiabatique et réversible des gaz que se rapporte la loi de Laplace. Cette loi cesserait de s'appliquer, si la transformation adiabatique perdait la propriété d'être réversible. Lorsqu'il sera question, dorénavant, de transformations adiabatiques, sans autre désignation, on supposera que la transformation soit réversible.

Si la théorie établit une distinction nette entre les deux modes de transformation adiabatique, il peut devenir très difficile de déterminer, dans une expérience, les conditions particulières dans lesquelles s'opère la transformation adiabatique. Faute de ce renseignement, les nombres donnés par l'expérience peuvent perdre une grande partie de leur valeur.

Il est toutefois un cas pour lequel le doute ne peut exister : c'est le cas d'une transformation élémentaire. Si la pression, dans la transformation, éprouve une variation infiniment petite, la condition de réversibilité est assurée. La variation de température infiniment petite, qui accompagne la transformation, a une valeur parfaitement déterminée.

Une transformation adiabatique élémentaire est une sorte de cas limite, dans lequel viennent se fondre la transformation adiabatique réversible et les transformations adiabatiques irréversibles, en nombre illimité, que l'on peut imaginer. Lorsqu'il a été question de la détermination du rapport des chaleurs spécifiques au moyen de l'expérience de Clément et Desormes, ou des expériences analogues, il était très important d'opérer entre des limites de pression très voisines, de manière à se rapprocher, aussi complètement que possible, des conditions de la théorie.

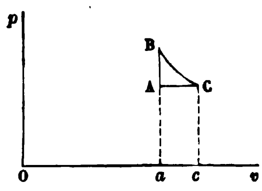
§ 5.

Si l'on applique à l'air les propriétés des gaz parfaits, la théorie des machines à air chaud est une conséquence de ce qui précède.

Chaque machine à air chaud constitue un cycle particulier d'opérations : la chaleur absorbée ou abandonnée par l'air dans chaque opération du cycle s'évalue facilement, lorsque le travail intérieur est nul.

Considérons, comme exemple, une machine très simple,

Fig. 29.



qui fournisse une application facile des propriétés précédentes.

L'air occupe primitivement un mètre cube à zéro, sous la pression de l'atmosphère. Si l'on prend pour abscisses les volumes et pour ordonnées les pressions, le point figuratif occupe la position A (*fig.* 29). Imaginons le cycle suivant d'opérations :

1° Le gaz est chauffé sous volume constant; la température s'élève à 100 degrés.

La pression augmente. Le point figuratif décrit une droite AB parallèle à l'axe des pressions.

2° Le gaz se détend sans variation de chaleur, jusqu'à ce que la pression devienne égale à la pression atmosphérique.

Le point figuratif décrit la ligne adiabatique BC : au point C la pression est celle de l'atmosphère.

3° Le gaz est refroidi sous la pression constante de l'atmosphère et ramené à la température initiale, qui était celle de la glace fondante.

Le point figuratif décrit la ligne CA parallèle à l'axe des volumes.

Le cycle ABCA est fermé. Le travail externe effectué par le gaz est représenté par l'aire du triangle curviligne ABC.

Il s'agit maintenant de savoir à quel prix ce travail est obtenu. Dans la première opération, il faut fournir de la chaleur au gaz; dans la troisième opération, il faut enlever de la chaleur au gaz. La deuxième opération a lieu sans variation de chaleur.

Au point A, le gaz occupe 1 mètre cube à zéro, sous la pression de l'atmosphère.

Le coefficient de dilatation de l'air est 0,00367 : la pression augmente de 0,367 de sa valeur lorsque la température s'élève de zéro à 100 degrés. Au point B, le gaz occupe 1 mètre cube à la température de 100 degrés sous la pression de $1^{atm},367$.

Le gaz se détend dans le trajet BC; le coefficient de détente est ici le rapport des deux chaleurs spécifiques de l'air 1,41. En appliquant la loi de Laplace (p. 66), on trouve pour volume de l'air, à la fin de la détente, $1^{mc},248$. En comparant ce volume au volume occupé par la même masse d'air à zéro, sous la même pression, qui est celle de l'atmosphère, on trouve que la température, à la fin de la détente, est égale

à 67°,7. Ainsi, au point C, l'air occupe 1^{mc},248 à 67°,7, sous la pression de l'atmosphère.

La chaleur spécifique de l'air sous pression constante est 0,23771; la chaleur spécifique de l'air sous volume constant est 0,16858.

Au moyen de ces données, il est facile de calculer les quantités de chaleur mises en jeu par kilogramme d'air.

La quantité de chaleur absorbée par 1 kilogramme d'air, en passant de zéro à 100 degrés sous volume constant, est égale à $100 \times 0,16858$ ou à 16^{cal},858.

La quantité de chaleur abandonnée par 1 kilogramme d'air, en passant de 67°,7 à zéro sous la pression de l'atmosphère, est égale à $67,7 \times 0,23771$ ou à 16^{cal},092.

La différence de ces deux quantités de chaleur, ou 0^{cal},766, est égale à la quantité de chaleur consommée en travail extérieur.

D'une manière générale, on appelle *coefficient économique* d'une machine le rapport de la quantité de chaleur consommée en travail externe à la quantité de chaleur absorbée.

Le coefficient économique de la machine à air chaud, considéré ici, a pour valeur le rapport du nombre 0,766 au nombre 16,858 ou environ 0,05. La quantité de chaleur employée à produire du travail est égale aux 0,05 de la quantité de chaleur dépensée.

Cette valeur du coefficient économique 0,05 paraît bien faible. On n'a pas eu la prétention d'indiquer ici un modèle de machine à air chaud; on a choisi un cycle des plus simples, comme exemple facile des calculs à effectuer pour calculer le coefficient économique d'une machine à air chaud.

Quelle que soit une machine à air chaud, quel que soit le cycle servant à définir la machine, on pourra calculer le coefficient économique de la machine. Le calcul fait, on se trou-

vera en présence d'un nombre que l'on sera toujours porté à considérer comme insuffisant.

Il y a grand intérêt à réaliser des machines à air chaud telles, que le coefficient économique de ces machines se rapproche davantage de l'unité. En considérant les machines à un point de vue exclusivement théorique, on est donc conduit à chercher les cycles qui donnent au coefficient économique les plus grandes valeurs.

Si les machines à air chaud ne donnent pas de résultats satisfaisants, on s'adresse aux machines à vapeur; on emploie la vapeur d'eau. Si la vapeur d'eau semble insuffisante, on se rejette sur les vapeurs de liquides plus volatils.

En somme, la notion seule de l'équivalent mécanique de la chaleur conduit l'ingénieur, désireux de perfectionner la construction des machines, à se poser l'une des questions suivantes :

Faut-il changer la forme du cycle?

Faut-il changer la nature de l'agent soumis à l'action de la chaleur?

Faut-il donner la préférence à l'air chaud ou à une vapeur?

§ 6.

Le mouvement d'un projectile dans une arme à feu est un phénomène très complexe, que la théorie ne peut suivre dans tous les détails; cependant la théorie peut fournir quelques indications générales, en supposant certaines restrictions particulières qui simplifient le problème général.

La poudre est logée dans une chambre limitée par le culot du projectile. Si l'on suppose que l'inflammation et la combustion de la poudre s'effectuent d'une manière instantanée ou, plus exactement, dans un intervalle de temps entièrement négligeable, les produits gazeux de la combustion, mélangés aux résidus, occupent le volume de la chambre à poudre, à une température et à une pression identiques à la température et à la pression qui se produiraient dans un espace égal entièrement clos. A partir de ce moment, le projectile se déplace dans l'âme de la bouche à feu, les gaz se détendent et, finalement, le projectile sort de la bouche à feu avec une certaine vitesse, que l'on appelle la *vitesse initiale*.

La détermination de la vitesse initiale du projectile est l'un des problèmes principaux de la balistique intérieure. Si l'on admet que l'âme de la bouche à feu soit impénétrable à la chaleur, les gaz pris à l'instant même où la combustion s'est produite éprouvent une détente adiabatique pendant que le projectile parcourt l'âme de la bouche à feu.

La chaleur disparue pendant la détente adiabatique est représentée par un travail effectué et par de la force vive. Le travail effectué est le travail nécessaire pour vaincre la pression atmosphérique, la résistance de l'air et la résistance opposée par les parois de la bouche à feu au mouvement du projectile. La force vive engendrée correspond au mouvement communiqué au projectile, à la charge et à la bouche à feu.

Le problème est déjà très complexe; mais une solution exacte n'aurait encore qu'un médiocre intérêt. Si la combustion de la poudre s'opère d'une manière instantanée, la pression développée à l'intérieur de l'arme atteint une valeur énorme pour une charge suffisante : la poudre est brisante et produit une détérioration rapide de la bouche à feu.

Dans l'ancien mode de fabrication de la poudre, la durée de combustion du grain était généralement très petite par rapport à la durée de l'inflammation de la charge. Le général Piobert avait montré, depuis longtemps, l'avantage que présente l'allongement de la charge : l'emploi de charges plus allongées que celles qui étaient alors réglementaires a permis d'obtenir des vitesses au moins égales à celles que donnait l'ancien chargement, tout en ménageant beaucoup plus l'âme de la pièce. C'est d'après ces principes que M. le général Treuille de Beaulieu est parvenu à rendre le tir des projectiles lourds des premières pièces rayées de l'artillerie de terre compatible avec l'emploi de la poudre alors réglementaire dans les canons de bronze.

L'artillerie a subi, depuis quelques années, des transformations considérables : le choix de la poudre a pris une grande importance. Il est avantageux d'employer une poudre dont la combustion puisse s'opérer progressivement pendant le trajet du projectile à l'intérieur de l'âme. On obtient une poudre lente en la composant de grains de grandes dimensions et de forte densité. La combustion chemine de la surface extérieure du grain vers l'intérieur, avec une vitesse qui dépend, à poids égal, de la forme du grain.

Les conditions relatives à la nature de la poudre ont été renversées. Dans l'ancien système, la durée de la combustion du grain était très petite par rapport à la durée de l'inflammation de la charge; dans le nouveau système, la durée de l'inflammation de la charge est, au contraire, très petite par rapport à la durée de la combustion du grain. De plus, la poudre était autrefois commune à tous les calibres, tandis qu'actuellement l'usage d'une poudre, quand il n'est pas spécial à un calibre unique, est presque toujours restreint au service d'un petit nombre de calibres peu différents.

Le problème qui consiste à déterminer la vitesse initiale

du projectile d'après les conditions du chargement et la forme de la bouche à feu, présente ainsi des complications nouvelles. Des expériences devenaient nécessaires pour établir des règles pratiques de tir.

Les résultats d'expériences nombreuses, recueillis par la Commission de Gâvre, ont permis d'établir une formule des vitesses initiales, relative aux conditions habituelles de l'emploi de la poudre dans les canons de la marine (¹). La nature de la poudre a une grande influence sur la valeur de la vitesse initiale.

M. E. Sarrau, dans une série de Mémoires relatifs à des recherches théoriques sur les effets de la poudre dans les armes, a proposé des formules pratiques qui permettent de calculer, d'une manière générale, la vitesse initiale et la pression maximum développée à l'intérieur d'une bouche à feu quelconque, dans des conditions variables de l'emploi des poudres (²). Les propriétés de chaque poudre sont représentées par des variables *caractéristiques* de l'espèce de poudre : la force de la poudre, la forme du grain, la durée de sa combustion ; chacun de ces éléments peut être déterminé directement.

M. Sarrau s'est proposé, non seulement de tenir compte des propriétés variables de la poudre, mais encore d'établir la *forme* des relations qui lient les effets obtenus aux éléments variables du tir, et d'éviter ainsi l'emploi de formules empiriques, qui, en l'absence de tout guide rationnel, peuvent se trouver incompatibles avec la nature des phénomènes qu'elles ont pour but de représenter. Une fois la forme des relations

(¹) Hélie et Hugoniot, *Traité de Balistique expérimentale.*

(²) *Mémorial de l'Artillerie de Marine,* t. II, p. 1063; t. IV, p. 131; t. V, p. 129; t. VI, p. 161. — *Mémorial des Poudres et Salpêtres,* t. I, p. 1, 21, 35.

établie, l'expérience permet de déterminer la valeur des coefficients qui figurent dans ces relations.

Les formules proposées par M. Sarrau pour la vitesse initiale et la pression maximum s'accordent avec l'expérience. Ainsi, la formule des vitesses représente soixante-quinze conditions de tir, comportant l'emploi de poudres très différentes, dans des armes dont le calibre a varié de $0^m,320$ à $0^m,075$, avec un écart moyen inférieur à 3 mètres pour des vitesses variant de 300 à 550 mètres.

Le *Compte rendu sommaire des principales expériences effectuées par les soins du Département de la Marine* (du 1er octobre 1877 au 1er octobre 1878) constate ainsi la valeur de ces recherches (¹) :

« Les formules proposées par M. Sarrau, dans différents Mémoires insérés dans le *Mémorial de l'Artillerie de la Marine*, présentent un grand intérêt pour la Marine; elles ont été, pour la plus grande partie, établies d'après les tirs très nombreux exécutés avec nos bouches à feu; elles en vérifient très heureusement les résultats et permettent des déductions très rapprochées de la vérité dans les études qui s'appliquent à des conditions de tir autres que celles réglementaires. »

Conformément au calcul, l'Artillerie de la Marine a porté, dans ces dernières années, les vitesses réalisées dans les canons de $0^m,24$ et de $0^m,32$, de 440 mètres à 465 mètres, sans augmenter les pressions, par l'adoption d'une charge plus forte et d'une poudre à combustion plus lente.

Les recherches de M. Sarrau comportent des développements analytiques qui ne pourraient trouver place ici. Outre les Mémoires originaux, dont il a été fait mention, on peut consulter avec intérêt le *Cours d'Artillerie* (*Poudres de guerre, Balistique intérieure*), professé par M. le capitaine

(¹) *Mémorial de l'Artillerie de la Marine*, t. VI, p. 13.

A.-P. du Souich, à l'École d'Application de l'Artillerie et du Génie (¹).

On a voulu seulement indiquer ici l'accord qui existe entre la théorie et l'observation, dans une question à l'ordre du jour, qui touche de très près à la Thermodynamique.

La détente des gaz de la poudre dans une arme n'est pas exactement adiabatique; une partie de la chaleur produite par la combustion de la poudre est absorbée par les parois de l'arme.

D'après les expériences de M. le général P. de Saint-Robert, de l'Artillerie italienne (²), la chaleur absorbée par les parois de l'arme surpasse, dans le fusil, le tiers de la chaleur totale dégagée par la combustion de la charge de poudre. Dans le canon, cette quantité doit être moindre, parce que les surfaces des enveloppes croissent moins rapidement que les volumes; mais c'est encore une quantité qu'il n'est point permis de négliger de prime abord.

On peut demander aux formules de M. Sarrau un renseignement au sujet de l'influence exercée sur le tir par les parois d'une bouche à feu.

La vitesse initiale du projectile est donnée par une formule qui renferme la charge de poudre, le calibre ou diamètre de l'âme, le poids du projectile et deux coefficients, qui dépendent de la longueur du parcours du projectile dans l'âme, de la nature de la poudre et de la densité du chargement.

Imaginons l'aire de la section droite de l'âme divisée en un certain nombre de parties égales, 10 par exemple, d'une manière d'ailleurs arbitraire; puis, imaginons autant de cylin-

(¹) *Lithographie de l'École d'Application;* 1882.

(²) *Principes de Thermodynamique,* 2ᵉ éd., p. 271.

dres, ayant chacun pour base $\frac{1}{10}$ de la section droite de l'âme, et dont les génératrices soient parallèles aux génératrices de l'âme de la bouche à feu.

La bouche à feu primitive sera ainsi partagée en 10 bouches à feu élémentaires, identiques entre elles, et ayant même longueur que la bouche à feu primitive. La charge de poudre relative à chaque bouche à feu élémentaire sera $\frac{1}{10}$ de la charge primitive; le poids du projectile relatif à chaque bouche à feu élémentaire sera $\frac{1}{10}$ du poids du projectile primitif; la densité de chargement reste la même. La vitesse initiale pour chaque bouche à feu élémentaire sera la même que la vitesse initiale pour la bouche à feu primitive, si l'on peut négliger toute action exercée par les parois.

Pour des bouches à feu de même longueur, l'échauffement qu'éprouve l'arme dépend du périmètre de la section droite de l'âme ou de la circonférence de l'âme. Par conséquent, si l'influence des parois de l'arme sur le refroidissement des gaz de la poudre est négligeable, la vitesse initiale devra conserver la même valeur lorsque, avec la même poudre, avec la même densité de chargement et la même longueur d'âme, on fera varier la charge de poudre et le poids du projectile dans le rapport de 1 à 10, par exemple, et le calibre dans le rapport de 1 à la racine carrée de 10.

Si l'on introduit ces nouvelles valeurs de la charge de poudre, du poids du projectile et du calibre dans la formule des vitesses initiales, on trouve que la vitesse initiale n'est pas modifiée, quelle que soit d'ailleurs la nature de la poudre.

Il faut donc conclure que les effets perturbateurs, qui dépendent de la circonférence de l'âme, ont une influence négligeable sur la vitesse initiale, au moins dans les conditions ordinaires du tir des canons ou dans les limites qui comprennent l'usage de la formule des vitesses initiales.

Les effets perturbateurs, dont l'effet dépend de la circonfé-

rence de l'âme, sont représentés en somme par l'échauffement de l'arme et par les résistances qu'opposent les rayures au mouvement du projectile. Si l'on admet que l'effet des résistances passives soit beaucoup moins important que, l'effet dû au réchauffement de l'arme, on peut conclure de ce qui précède, au moins comme première approximation, que, dans les conditions ordinaires du tir des canons, l'échauffement de l'arme a peu d'influence sur la vitesse initiale.

Il en est de même pour la pression maximum développée à l'intérieur de la bouche à feu, soit sur la culasse, soit sur le projectile.

CHAPITRE VII.

TRANSFORMATIONS ISODYNAMIQUES.

Loi de Hirn. — Effets thermiques de la détente isodynamique. — Variation de la chaleur interne. — Conséquences relatives à l'équivalent mécanique de la chaleur.

§ 1.

Lorsqu'un gaz éprouve une détente adiabatique, le gaz ne reçoit pas de chaleur des corps environnants et ne cède pas de chaleur aux corps environnants : la transformation a lieu sans variation de chaleur; en même temps le gaz effectue un travail extérieur. Il est un autre mode de détente, qui s'effectue également sans variation de chaleur, mais sans que le gaz effectue un travail externe.

Ce mode particulier de détente est réalisé lorsqu'un gaz, renfermé dans un récipient impénétrable à la chaleur, se détend dans le vide : c'est l'expérience imaginée par Gay-Lussac, reproduite ensuite par M. Joule et par Regnault (p. 119), en

ajoutant de plus une condition particulière : le récipient est supposé impénétrable à la chaleur. Ce mode particulier de détente, bien distinct de la détente adiabatique, est désigné, pour abréger, sous le nom de *détente isodynamique*.

M. Hirn a énoncé la loi suivante, relative à la détente isodynamique :

Lorsqu'une vapeur se détend sans variation de chaleur et sans effectuer de travail externe, le produit du volume de la vapeur par la pression est constant.

M. Hirn considère cette loi comme une approximation ([1]). M. Zeuner, qui partage cette opinion, a montré, par une discussion approfondie, l'importance que présente la loi énoncée par M. Hirn au point de vue de la théorie des machines à vapeur ([2]).

La loi de détente isodynamique est une conséquence des formules qui servent à exprimer la chaleur absorbée par un corps dans une transformation élémentaire. La chaleur de transformation élémentaire se compose, en général, de deux parties : la chaleur consommée en travail externe et la variation de la chaleur interne. La détente isodynamique est caractérisée par cette double condition : la variation de chaleur est nulle ; le corps n'effectue pas de travail extérieur. En d'autres termes, dans la détente isodynamique, la variation de la chaleur interne est nulle.

La variation de la chaleur interne est égale à l'excès de la chaleur de transformation élémentaire sur la chaleur consommée en travail externe. La chaleur de transformation élémen-

---

([1]) *Exposition analytique et expérimentale de la théorie de la chaleur*, t. I, p. 393.

([2]) *Théorie mécanique de la chaleur*, p. 429.

taire peut d'ailleurs s'exprimer de trois façons différentes, suivant que l'on prend pour variables indépendantes deux des trois quantités suivantes : le volume, la pression et la température (¹).

On peut donc envisager la détente isodynamique à trois points de vue différents.

§ 2.

Lorsque l'on prend pour variables indépendantes le volume et la pression, le problème de la détente isodynamique est celui-ci :

Un gaz se détend sans variation de chaleur et sans effectuer de travail externe : déterminer la relation qui existe entre le volume spécifique du gaz et la pression.

Un calcul simple conduit à la relation suivante : le produit de la pression par une certaine puissance du volume spécifique est une quantité constante.

Si l'on prend pour coordonnées le volume spécifique et la pression, cette dernière relation est l'équation de la courbe appelée *isodynamique* par Cazin. La puissance du volume spécifique considérée ici est le coefficient de détente isodynamique.

Dans le cas des gaz parfaits, le coefficient de détente isodynamique est égal à l'unité. La courbe isodynamique est l'hyperbole équilatère qui représente la loi de Mariotte : il

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. VII, p. 318; 1876.

suit de là que la température ne varie pas dans la détente isodynamique. C'est le cas de l'expérience citée plus haut.

Le coefficient de détente isodynamique d'un gaz ou d'une vapeur s'exprime simplement en fonction de la chaleur spécifique sous pression constante, de la chaleur spécifique sous volume constant, du coefficient de dilatation sous pression constante et du coefficient de dilatation sous volume constant.

Dans le cas des gaz difficilement liquéfiables, le coefficient de détente isodynamique est très voisin de l'unité. Il est plus difficile de se prononcer sur la valeur de ce coefficient dans le cas des vapeurs, en général, faute de données expérimentales suffisantes.

Un calcul approché donne, pour le coefficient de détente isodynamique de la vapeur d'eau surchauffée à 200 degrés sous la pression de l'atmosphère, le nombre 1,015, qui est très voisin de l'unité.

Dans tous les cas, le coefficient de détente isodynamique s'exprime, comme le coefficient de détente adiabatique, en fonction des deux chaleurs spécifiques et des deux coefficients de dilatation. Il existe une relation simple entre ces deux coefficients de détente.

Pour une même variation infiniment petite de volume, les variations de pression correspondantes, dans les deux modes de détente sans variation de chaleur, sont proportionnelles aux coefficients de détente respectifs.

Lorsque les deux chaleurs spécifiques d'un gaz peuvent être considérées comme invariables entre certaines limites, lorsque les deux coefficients de dilatation du gaz peuvent également être considérés comme invariables entre les mêmes limites, le coefficient de détente isodynamique est alors invariable dans ces limites. La courbe de détente isodynamique est alors une branche d'hyperbole équilatère; l'une des asymptotes est l'axe des volumes; l'autre asymptote est une parallèle à l'axe des

pressions, située à une distance de cet axe d'autant plus petite que la dilatation du gaz se rapproche davantage de la dilatation des gaz parfaits ([1]).

Les gaz parfaits, qui éprouvent la détente isodynamique, suivent la loi de Hirn et ne se refroidissent pas. Il est intéressant de savoir si un gaz peut suivre la loi de Hirn et peut éprouver en même temps un refroidissement.

Lorsque l'on prend pour variables indépendantes le volume spécifique et la température, le problème de la détente isodynamique est celui-ci :

Un gaz se détend sans variation de chaleur et sans effectuer de travail externe : déterminer la relation qui existe entre le volume spécifique et la température du gaz.

Un calcul simple conduit au résultat suivant : un gaz soumis à la détente isodynamique se refroidit, lorsque le coefficient de dilatation du gaz sous volume constant est supérieur au coefficient de dilatation des gaz parfaits.

Si l'on admet de plus que le coefficient de dilatation du gaz sous pression constante soit supérieur au coefficient de dilatation des gaz parfaits, le coefficient de détente isodynamique peut être supérieur, égal ou inférieur à l'unité, suivant la nature du gaz. Dans tous les cas, le gaz se refroidit par la détente sans variation de chaleur et sans travail externe.

Lorsque le gaz effectue un travail externe en se détendant sans variation de chaleur, le refroidissement du gaz correspond à la chaleur consommée à la fois par le travail externe et par le travail interne. Au contraire, lorsque le gaz se dé-

([1]) *Bulletin de la Société Philomathique*, 7e série, t. II, p. 17 ; 1877.

tend sans variation de chaleur et sans effectuer de travail externe, le refroidissement du gaz représente la chaleur consommée par le travail interne seul. Dans ces deux modes de détente, le travail interne consomme une très petite quantité de chaleur, lorsqu'il s'agit de gaz difficilement liquéfiables.

Lorsque l'on prend pour variables la pression et la température du gaz, le problème de la détente isodynamique est celui-ci :

Un gaz se détend sans variation de chaleur et sans effectuer de travail externe : déterminer la relation qui existe entre la pression et la température du gaz.

Ce problème peut se traiter directement, comme les précédents; on peut également déduire la solution de ce problème des solutions obtenues pour les deux problèmes qui précèdent. Les résultats sont analogues à ceux qui ont été indiqués déjà à propos des problèmes précédents.

§ 3.

La loi de Hirn correspond à une expression très simple de la variation de la chaleur interne.

Lorsqu'un gaz suit la loi de Hirn, la variation de la chaleur interne est proportionnelle à la variation qu'éprouve le produit obtenu en multipliant la pression par le volume du gaz. Cette propriété est indépendante de la nature de la transformation éprouvée par le gaz.

Cette proposition est réciproque. Lorsque la variation de la chaleur interne est proportionnelle à l'accroissement qu'éprouve le produit de la pression par le volume, quelle que soit la nature de la transformation éprouvée par le gaz, le gaz suit la loi de Hirn.

Il n'est pas nécessaire, d'ailleurs, que la variation de la chaleur interne soit proportionnelle à l'accroissement qu'éprouve le produit de la pression par le volume dans toute transformation élémentaire, pour que la loi de Hirn soit applicable; il suffit que cette condition soit remplie pour deux transformations différentes, prises d'ailleurs arbitrairement.

Ainsi, lorsque l'accroissement de la chaleur interne est proportionnel à l'accroissement qu'éprouve le produit de la pression par le volume, lorsque le gaz se dilate sous pression constante et sous volume constant, cette propriété subsiste pour toute autre transformation éprouvée par le gaz : le gaz suit alors la loi de Hirn.

La quantité constante par laquelle il faut multiplier l'accroissement du produit de la pression par le volume pour obtenir l'accroissement de la chaleur interne, lorsqu'un gaz suit la loi de Hirn, a une expression fort simple. Cette quantité constante est une fraction ayant pour numérateur l'équivalent calorifique du travail, et pour dénominateur l'excès du coefficient de détente adiabatique par rapport à l'unité.

Lorsque le coefficient de détente adiabatique est constant, entre certaines limites, la quantité constante dont il s'agit a une valeur invariable entre les mêmes limites : dans ce cas, l'expression que l'on vient d'indiquer pour la variation de la chaleur interne s'applique à toute transformation arbitraire opérée entre ces limites.

§ 4.

Les résultats que l'on vient d'indiquer permettent d'examiner de plus près l'expérience fondamentale que l'on invoque pour démontrer l'absence de travail intérieur dans les gaz.

Un gaz se détend dans le vide; on n'observe pas de refroidissement. Faut-il attribuer ce résultat à l'absence de travail intérieur dans le gaz ou à un défaut de sensibilité de la méthode calorimétrique employée pour mettre en évidence la variation de température qui peut résulter de la détente isodynamique du gaz?

D'après ce que l'on vient de voir, un gaz soumis à la détente isodynamique se refroidit lorsque le coefficient de dilatation du gaz sous volume constant est supérieur au coefficient de dilatation des gaz parfaits. Cette propriété peut même s'énoncer sous une forme plus générale.

Si l'on suppose que le coefficient de dilatation d'un gaz sous volume constant soit inférieur au coefficient de dilatation des gaz parfaits, le gaz se réchauffe à la suite de la détente isodynamique. Il ne s'agit pas ici de savoir s'il existe des gaz qui réalisent ces conditions; sous toutes réserves, on peut énoncer la proposition générale suivante :

Un gaz éprouve une variation de température à la suite de la détente isodynamique, lorsque le coefficient de dilatation du gaz sous volume constant diffère du coefficient de dilatation des gaz parfaits.

Or il résulte des expériences de Regnault que le coefficient

de dilatation sous volume constant varie d'un gaz à l'autre; il faut donc conclure que, de tous les gaz dont la dilatation sous volume constant a été observée par Regnault, un seul gaz, au plus, peut être dépourvu de travail intérieur. Pour tous les autres gaz, la détente isodynamique doit entraîner une variation de température.

On peut donc être certain que le travail intérieur existe, en général, dans tous les gaz que nous connaissons : un seul de ces gaz, au plus, peut être dépourvu de travail intérieur. Cette conclusion est d'ailleurs conforme aux expériences de MM. W. Thomson et Joule. Le travail intérieur existe d'une manière générale; il est très faible dans tous les gaz difficilement liquéfiables; il ne peut être rigoureusement nul que dans le cas d'un seul gaz.

Si l'expérience ne permet pas d'affirmer, d'une manière rigoureuse, l'absence de travail intérieur, il est certain, tout au moins, que le travail intérieur est très faible dans les gaz tels que l'air ou l'hydrogène, qui éprouvent un refroidissement très faible par détente isodynamique. Les coefficients de dilatation sous volume constant de ces gaz diffèrent à peine : ces coefficients permettent de fixer, au moins d'une manière approchée, le coefficient de dilatation des gaz parfaits. L'échelle des températures absolues est ainsi déterminée avec une approximation suffisante.

Le coefficient de dilatation des gaz parfaits et l'équivalent mécanique de la chaleur sont deux constantes fondamentales dans la théorie de la chaleur. La valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur peut se déterminer, comme on l'a vu, au moyen de diverses expériences, qui donnent des nombres sensiblement concordants; mais, comme il existe toujours de petites différences entre les résultats d'expériences

diverses, il peut devenir utile de discuter le principe même des méthodes qui ont été employées pour déterminer l'équivalent mécanique de la chaleur.

La méthode indiquée par Mayer pour déterminer l'équivalent mécanique de la chaleur, au moyen des deux chaleurs spécifiques d'un gaz, suppose que la chaleur consommée par le travail intérieur soit négligeable. Cette méthode conduit à des valeurs sensiblement concordantes pour les gaz difficilement liquéfiables, l'air ou l'hydrogène; appliquée aux gaz facilement liquéfiables, à l'acide carbonique, la méthode donne des valeurs trop faibles de l'équivalent mécanique de la chaleur. Cela tient évidemment à ce que dans les gaz facilement liquéfiables le travail intérieur est beaucoup plus grand que dans les gaz permanents; on peut se demander quelle est l'influence de ce travail intérieur, supposé même très faible, dans le cas des gaz permanents.

L'étude de la détente isodynamique des gaz conduit à cette conclusion : lorsque le gaz se refroidit par détente isodynamique ou, ce qui revient au même, lorsque le coefficient de dilatation du gaz sous volume constant est supérieur au coefficient de dilatation des gaz parfaits, la relation entre les deux chaleurs spécifiques d'un gaz conduit à une valeur trop faible de l'équivalent mécanique de la chaleur.

Si l'on admet, par conséquent, que le coefficient de dilatation des gaz parfaits doive être inférieur au coefficient de dilatation sous volume constant des gaz observés, il faut conclure que la valeur déduite, pour l'équivalent mécanique de la chaleur, de la relation entre les deux chaleurs spécifiques d'un gaz, doit être considérée comme une limite inférieure de la valeur exacte de l'équivalent mécanique de la chaleur.

CHAPITRE VIII.

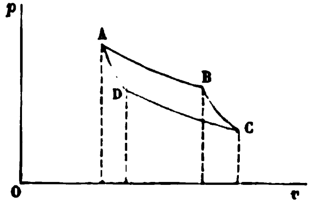
THÉORÈME DE CARNOT.

Cycle de Carnot : coefficient économique. — Théorème de Carnot. — Extension aux cycles fermés réversibles. — Coefficient économique maximum. — Rendement spécifique des machines.

§ 1.

Sadi Carnot a imaginé un cycle particulier, formé par deux

Fig. 3o.



lignes isothermiques et par deux lignes adiabatiques.

Les lignes AB, CD (*fig.* 3o) représentent deux lignes iso-

thermiques; les deux lignes AD et BC représentent deux lignes adiabatiques.

Jusqu'à présent, il a été question des transformations que peuvent éprouver les gaz, soit à température constante, soit sans variation de chaleur; les corps solides et liquides peuvent également éprouver des transformations analogues.

Si l'on considère un corps quelconque, à un état déterminé, parmi les transformations innombrables que l'on peut imaginer, deux transformations offrent un intérêt particulier : la transformation isothermique et la transformation adiabatique. Un état du corps étant représenté par la position A du point figuratif, il y a toujours une ligne isothermique AB et une ligne adiabatique AD.

La température est constante dans toute l'étendue de la ligne isothermique AB : cette température est la température la plus élevée que l'on puisse rencontrer dans le cycle. La température est également constante dans toute l'étendue de la ligne isothermique DC : cette température est la température la plus basse que l'on puisse rencontrer dans le cycle.

Les lignes isothermiques et les lignes adiabatiques représentent des opérations réversibles : le cycle de Carnot est, par conséquent, réversible. Examinons d'abord la suite des opérations lorsque le point figuratif décrit le cycle dans un sens ou dans l'autre sens.

Lorsque le point figuratif se meut dans le sens ABCD, le cycle comprend les quatre opérations suivantes :

1° Dans le trajet AB le corps augmente de volume en même temps que la pression diminue.

Le corps, en effectuant cette transformation isothermique, absorbe de la chaleur. Pour réaliser cette opération, il suffit

de supposer que le corps reçoive de la chaleur d'une source à la température constante que possède le corps dans la transformation isothermique : cette source, pour abréger, sera désignée sous le nom de *foyer*.

2° Dans le trajet BC, le corps se détend sans variation de chaleur.

3° Dans le trajet CD, le corps diminue de volume en même temps que la pression augmente.

Le corps, en effectuant cette transformation isothermique, abandonne de la chaleur. Pour réaliser cette opération, il suffit de supposer que le corps cède de la chaleur à une source, à la température constante que possède le corps dans la transformation isothermique : cette source, pour abréger, sera désignée sous le nom de *réfrigérant*.

4° Dans le trajet DA, le corps est comprimé sans variation de chaleur.

Dans la première opération, le corps reste en équilibre de température avec le foyer et reçoit du foyer une quantité de chaleur Q. Dans la troisième opération, le corps reste en équilibre de température avec le réfrigérant et abandonne au réfrigérant une quantité de chaleur Q'.

Le cycle est fermé. La différence entre les quantités de chaleur Q et Q' est la quantité de chaleur employée à produire un travail extérieur représenté par l'aire du cycle ABCD.

Lorsque le point figuratif se meut dans le sens ABCD, il y a production de travail externe; le cycle de Carnot peut être considéré comme le cycle d'une machine destinée à produire du travail. Pour abréger, on dira que le point figuratif se meut dans le *sens direct*, lorsqu'il y a production de travail extérieur.

Lorsque le point figuratif se meut dans le sens ADCB ou

dans le *sens inverse*, le cycle comprend les quatre opérations suivantes :

1° Le corps se détend sans variation de chaleur en suivant la ligne AD.

2° Le corps augmente de volume à température constante en suivant la ligne DC.

Pour réaliser cette opération, il suffit de supposer que le corps emprunte à la source, que nous avons appelée le *réfrigérant* dans le cycle précédent, une quantité de chaleur Q′.

3° Le corps est comprimé sans variation de chaleur en suivant la ligne CB.

4° Le corps diminue de volume à température constante en suivant la ligne BA.

Pour réaliser cette opération, il suffit de supposer que le corps abandonne à la source, que nous avons appelée le *foyer* dans le cycle précédent, une quantité de chaleur Q.

Le cycle est fermé. Le travail extérieur, représenté par l'aire du cycle ABCD, a été appliqué au corps et employé à produire une quantité de chaleur égale à l'excès de la quantité de chaleur Q sur la quantité de chaleur Q′.

§ 2.

Une machine fonctionnant suivant le cycle de Carnot, en sens direct, produit du travail. La chaleur consommée en travail est l'excès de la chaleur Q prise au foyer sur la chaleur Q′ cédée au réfrigérant. Le coefficient économique de cette machine ou le coefficient économique du cycle de Carnot est égal au rapport de la quantité de chaleur consommée en travail à la quantité de chaleur prise au foyer.

Le cycle de Carnot possède une propriété remarquable qui constitue le **Théorème de Carnot** :

Le coefficient économique du cycle de Carnot, entre les mêmes limites de température, est indépendant de la nature du corps qui parcourt le cycle.

Les limites de température du cycle de Carnot sont données par la température du foyer et par la température du réfrigérant. Deux cycles de Carnot fonctionnent entre les mêmes limites de température, lorsque la température du foyer est la même dans les deux cycles, lorsque la température du réfrigérant est la même dans les deux cycles.

Le théorème de Carnot consiste en ceci : lorsque deux corps quelconques fonctionnent suivant des cycles de Carnot entre les mêmes limites de température, le coefficient économique est le même pour les deux cycles.

Dans toutes les machines où l'on emploie la chaleur pour produire du travail, le corps, qui sert d'agent, emprunte de la chaleur à un foyer et transporte une partie de cette chaleur à un réfrigérant; la différence qui existe entre ces deux quantités de chaleur a pour équivalent le travail effectué. Cette propriété se présente comme une conséquence nécessaire, lorsque le corps parcourt un cycle fermé réversible.

Considérons, par exemple, une transformation isothermique AB (*fig.* 30). Lorsque le point figuratif décrit la ligne isothermique AB, le corps absorbe de la chaleur et effectue un travail, représenté par l'aire du trapèze compris entre la ligne isothermique AB, les ordonnées de deux points A et B et l'axe des volumes. Si le corps revient ensuite à l'état initial en conservant la même température, le point figuratif dé-

crit la ligne BA, et, lorsque le cycle est fermé, le travail effectué est nul. Un corps ne peut effectuer de travail lorsque le corps, maintenu à une température constante, parcourt un cycle fermé.

Lorsque le corps a parcouru la ligne isothermique AB, il est nécessaire, pour fermer le cycle et pour produire en même temps du travail, que le point figuratif s'abaisse au-dessous de la ligne AB : cela exige que la température du corps s'abaisse. Le cycle ne peut être fermé par deux lignes adiabatiques : une partie de chaleur empruntée au foyer est cédée à des corps qui ont une température inférieure à celle du foyer.

Si l'on admet, d'une manière générale, que tout système, partant d'un état initial donné et revenant à cet état initial, transporte nécessairement, pour produire du travail, une partie de la chaleur du foyer à des corps ayant une température plus basse, le théorème de Carnot se présente comme une conséquence de ce principe général.

Considérons un premier corps qui parcourt le cycle de Carnot en sens direct. Ce corps emprunte au foyer la quantité de chaleur Q et cède au réfrigérant la quantité de chaleur Q' : le travail $\mathfrak{T}$ effectué par le corps est produit par la différence des quantités de chaleur Q et Q'.

Considérons un second corps qui parcourt également un cycle de Carnot entre les mêmes limites de température et en sens direct. Ce corps emprunte au foyer la quantité de chaleur Q_1 et cède au réfrigérant la quantité de chaleur Q'_1 : le travail $\mathfrak{T}_1$ effectué par ce corps est produit par la différence des quantités de chaleur Q_1 et Q'_1.

Les quantités de chaleur Q' et Q'_1, cédées respectivement au réfrigérant par les deux corps, peuvent être égales entre elles ou inégales. Il y a deux cas à considérer.

1° Les quantités de chaleur cédées au réfrigérant Q' et Q'_1 sont égales.

Admettons que la quantité de chaleur Q empruntée par le premier corps au foyer soit supérieure à la quantité de chaleur Q_1 empruntée au foyer par le second corps : dans cette hypothèse, le travail $\mathfrak{T}$ effectué par le premier corps est supérieur au travail $\mathfrak{T}_1$ effectué par le second corps.

Faisons marcher le premier corps dans le sens direct : il y a production du travail $\mathfrak{T}$ et transport de la quantité de chaleur Q' du foyer au réfrigérant.

Faisons marcher le second corps dans le sens inverse : le travail $\mathfrak{T}_1$ est dépensé et la quantité de chaleur Q'_1 ou Q' est transportée du réfrigérant au foyer.

Supposons maintenant les deux corps accouplés, de manière que les deux opérations précédentes aient lieu successivement. L'état final du système est alors identique à l'état initial du système, et un travail égal à la différence des travaux $\mathfrak{T}$ et $\mathfrak{T}_1$ est produit sans transport de chaleur.

Cette hypothèse est inadmissible. La chaleur transportée du foyer au réfrigérant est nulle; le travail produit est nul : la différence des travaux $\mathfrak{T}$ et $\mathfrak{T}_1$ est nulle. Les quantités de chaleur Q et Q_1 sont égales; les coefficients économiques ont la même valeur dans les deux cycles.

2° Les quantités de chaleur cédées au réfrigérant Q' et Q'_1 sont inégales.

Supposons, par exemple, que la quantité de chaleur Q' soit égale au double de la quantité de chaleur Q'_1.

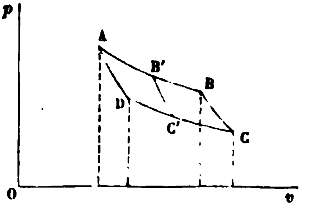
Considérons le cycle ABCD (*fig.* 31) parcouru par le premier corps. Ce corps, se mouvant en sens direct, cède au réfrigérant, dans le trajet CD, la quantité de chaleur Q' ou $2Q'_1$. Soit C' le point de la ligne isothermique CD, tel que la quantité de chaleur cédée au réfrigérant dans le trajet CC' soit égale à la moitié de Q' ou à Q'_1. La quantité de chaleur cédée

par le corps au réfrigérant dans le trajet C′D est aussi égale à la quantité de chaleur Q'_1.

Menons par le point C′ la ligne adiabatique C′B′, qui partage le cycle de Carnot en deux autres. Le cycle de Carnot ABCD équivaut à deux autres cycles de Carnot AB′C′D et B′BCC′ : la ligne B′C′ est parcourue successivement deux fois; la première fois dans un sens, la seconde fois en sens contraire.

Les quantités de chaleur cédées au réfrigérant dans les deux trajets CC′ et C′D sont égales. D'après ce que l'on vient de démontrer, les deux cycles AB′C′D, B′BCC′ ont le même coefficient économique : les quantités de chaleur empruntées au foyer dans les deux trajets AB′ et B′B sont égales. Le coef-

Fig. 31.



ficient économique du cycle de Carnot ABCD est égal au coefficient économique de l'un des cycles AB′C′D, B′BCC′ qui le composent.

D'après ce que l'on vient de démontrer, le coefficient économique a la même valeur dans le cycle AB′C′D parcouru par le premier corps et dans le cycle parcouru par le second corps. Par suite, le coefficient économique a la même valeur dans le cycle ABCD parcouru par le premier corps et dans le cycle parcouru par le second corps.

Lorsque les quantités de chaleur cédées au réfrigérant Q′ et Q'_1 sont entre elles dans un rapport quelconque, la démonstration du théorème de Carnot s'achève de la même manière,

en suivant les procédés de démonstration de la Géométrie élémentaire.

M. Clausius a donné une démonstration du théorème de Carnot ([1]), en prenant pour point de départ le principe suivant, comme une loi déduite de l'observation :

La chaleur ne peut passer d'elle-même d'un corps froid sur un corps chaud.

Supposons que les deux corps précédents fonctionnent en sens direct, entre les mêmes limites de température, suivant des cycles de Carnot ABCD et $A_1B_1C_1D_1$; supposons que ces deux corps produisent des travaux égaux $\mathfrak{T}$ et $\mathfrak{T}_1$ et transportent des quantités inégales de chaleur, Q' et Q'_1, du foyer au réfrigérant.

Supposons, pour fixer les idées, que la quantité de chaleur Q' transportée par le premier corps soit inférieure à la quantité de chaleur Q'_1 transportée par le second corps.

Faisons marcher le premier corps dans le sens direct : il y a production du travail $\mathfrak{T}$ et transport de la quantité de chaleur Q' du foyer au réfrigérant.

Faisons marcher le second corps dans le sens inverse : le travail $\mathfrak{T}$ est dépensé et la quantité de chaleur Q'_1 est transportée du réfrigérant au foyer.

Supposons maintenant les deux corps accouplés, de manière que les deux opérations précédentes aient lieu successivement. L'état final du système est alors identique à l'état initial : sans qu'il y ait dépense de travail, une quantité de chaleur égale à la différence des quantités de chaleur Q'_1 et Q' a passé d'elle-

([1]) *Théorie mécanique de la chaleur,* t. I, p. 52 (1850), p. 137 et 310.

même du réfrigérant au foyer, d'un corps froid sur un corps chaud; cela est en contradiction avec le principe énoncé.

Les deux quantités de chaleur Q' et Q'_1 sont donc égales. D'ailleurs, les travaux $\mathfrak{T}$ et $\mathfrak{T}_1$ sont égaux; les quantités de chaleur Q et Q' empruntées au foyer dans les deux cycles sont égales : les coefficients économiques des deux cycles sont égaux.

On a supposé que les deux corps produisaient le même travail. Lorsque les deux corps fonctionnant en sens direct, entre les mêmes limites de température suivant des cycles de Carnot, produisent des travaux inégaux $\mathfrak{T}$ et $\mathfrak{T}_1$, la démonstration se ramène immédiatement au cas précédent en suivant les procédés ordinaires de la Géométrie élémentaire.

§ 3.

Le coefficient économique du cycle de Carnot est indépendant de la nature du corps qui parcourt le cycle; il dépend seulement des limites de température. Pour calculer ce coefficient économique, on peut prendre un corps quelconque : prenons un gaz parfait.

La quantité de chaleur Q empruntée au foyer est la quantité de chaleur absorbée par le gaz dans une transformation isothermique. Cette quantité de chaleur est égale à la chaleur consommée par le travail externe dans un trajet tel que AB. Le gaz suit la loi de Mariotte; la chaleur consommée en travail externe est facile à calculer.

Il en est de même pour la quantité de chaleur Q' cédée par le gaz au réfrigérant dans le trajet isothermique CD. Cette

quantité de chaleur est égale à la chaleur consommée en travail externe dans le trajet inverse DC.

La loi de détente adiabatique est la loi de Laplace.

On a donc, dans le cas des gaz parfaits, tous les éléments nécessaires pour effectuer le calcul du coefficient économique.

En effectuant le calcul, on trouve la relation suivante :

La quantité de chaleur empruntée au foyer et la quantité de chaleur cédée au réfrigérant sont proportionnelles aux températures absolues du foyer et du réfrigérant.

Si l'on appelle T la température absolue du foyer, T′ la température absolue du réfrigérant, le coefficient économique du cycle de Carnot est égal au quotient obtenu, en divisant la différence des températures T et T′ du foyer et du réfrigérant par la température T du foyer.

Le coefficient économique du cycle de Carnot est égal au quotient obtenu en divisant la différence des températures du foyer et du réfrigérant par la température absolue du foyer.

Le quotient obtenu en divisant la quantité de chaleur empruntée au foyer par la température absolue du foyer est égal au quotient obtenu en divisant la quantité de chaleur cédée au réfrigérant par la température absolue du réfrigérant. Si l'on compte positivement les quantités de chaleur absorbées par le corps, et négativement les quantités de chaleur abandonnées par le corps, le théorème de Carnot peut s'énoncer de la manière suivante :

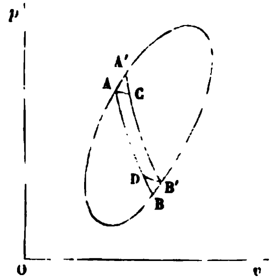
Si l'on divise les quantités de chaleur empruntées aux sources par la température absolue des sources, la somme algébrique des quotients ainsi obtenus est nulle.

§ 4.

M. Clausius a montré que cette relation peut s'étendre à tout cycle fermé réversible [1].

Considérons un cycle fermé réversible (*fig.* 32). Menons

Fig. 32.



des lignes adiabatiques infiniment voisines AB, A'B'. Le cycle donné est alors partagé en une infinité de cycles élémentaires fermés et réversibles, tels que AA'B'B.

Menons par le point A la ligne isothermique AC; menons par le point B' la ligne isothermique B'D. Le cycle élémentaire AA'B'B se décompose en trois autres cycles : un cycle de Carnot ACB'D et deux cycles AA'C, B'DB.

Le cycle de Carnot ACB'D a des dimensions finies dans la direction des lignes adiabatiques et des dimensions infiniment petites dans la direction des lignes isothermiques. Les deux autres cycles AA'C, BB'D ont des dimensions infiniment petites en tous sens.

(1) *Théorie mécanique de la chaleur*, t. I, p. 130; 1854.

Appelons, pour abréger, *élément de transformation* le quotient obtenu en divisant la chaleur absorbée par un corps, dans une transformation élémentaire, par la température absolue correspondante; convenons, en outre, de compter positivement les éléments de transformation qui correspondent à des quantités de chaleur absorbées, et négativement les éléments de transformation qui correspondent à des quantités de chaleur abandonnées par le corps.

Dans le cycle de Carnot ACB'D, le corps absorbe de la chaleur dans le trajet AC et abandonne de la chaleur dans le trajet B'D : la somme algébrique des éléments de transformation est nulle.

D'ailleurs, la quantité de chaleur absorbée par le corps dans la transformation élémentaire AA' peut être remplacée, à un infiniment près (p. 117), par la chaleur que le corps absorbe dans la transformation élémentaire AC. L'élément de transformation relatif au trajet AC est égal, à un infiniment près, à l'élément de transformation relatif au trajet AA'.

On peut remplacer de même la quantité de chaleur qu'abandonne le corps dans la transformation B'B par la chaleur qu'abandonne le corps dans la transformation B'D. On peut remplacer l'élément de transformation relatif au trajet B'D par l'élément de transformation relatif au trajet B'B.

D'après cela, dans le cycle AA'B'B la somme algébrique des éléments de transformation est nulle.

Le même raisonnement s'applique à tous les cycles analogues. On arrive ainsi à cette relation générale :

Dans tout cycle fermé réversible, la somme algébrique des éléments de transformation est nulle.

Cette relation générale, due à M. Clausius, est l'extension du théorème de Carnot à tout cycle fermé et réversible.

§ 5.

Le coefficient économique d'un cycle fermé et réversible est le rapport de la quantité de chaleur consommée en travail à la quantité de chaleur absorbée par le corps.

En général, le corps absorbe de la chaleur à des températures différentes; le corps abandonne également de la chaleur à des températures différentes. L'excès de la première quantité de chaleur sur la seconde quantité de chaleur est la chaleur consommée en travail externe.

Le calcul du coefficient économique doit être effectué, dans chaque cas particulier, d'après la forme du cycle et d'après la nature du corps. Il existe, dans tous les cas, une limite supérieure du coefficient économique : cette limite supérieure dépend des températures extrêmes entre lesquelles fonctionne le cycle.

Un cycle fermé et réversible peut toujours se décomposer en une infinité de cycles de Carnot élémentaires. Les coefficients économiques de ces cycles de Carnot varient d'un cycle à l'autre. Parmi tous ces cycles de Carnot, il en est un qui possède le coefficient économique le plus grand. Le coefficient économique du cycle fermé et réversible est inférieur au coefficient économique de ce cycle de Carnot particulier.

Le coefficient économique de ce cycle de Carnot particulier est égal au quotient obtenu en divisant la différence des températures entre lesquelles fonctionne le cycle par la température la plus élevée du cycle.

La température la plus élevée de ce cycle de Carnot particulier est au plus égale à la température la plus élevée du

cycle fermé réversible. La température la plus basse de ce cycle de Carnot particulier est au moins égale à la température la plus basse du cycle fermé réversible.

Le coefficient économique du cycle de Carnot particulier, qui possède parmi tous les cycles de Carnot le plus grand coefficient économique, est donc inférieur au quotient obtenu en divisant la différence des températures extrêmes du cycle fermé réversible par la température la plus élevée de ce cycle. En d'autres termes, le coefficient économique du cycle de Carnot particulier est inférieur au coefficient économique d'un cycle de Carnot, qui fonctionnerait entre les températures extrêmes du cycle fermé réversible.

Le coefficient économique du cycle fermé réversible est inférieur au coefficient économique du cycle de Carnot particulier. On a donc la proposition suivante :

Le coefficient économique d'un cycle fermé réversible est inférieur au coefficient économique du cycle de Carnot qui fonctionne entre les mêmes températures extrêmes.

En d'autres termes, *de tous les cycles fermés réversibles qui fonctionnent entre les mêmes températures extrêmes, le cycle de Carnot est celui qui possède le* COEFFICIENT ÉCONOMIQUE MAXIMUM.

§ 6.

L'existence d'un coefficient économique maximum a une très grande importance au point de vue de la construction des machines.

Lorsque l'on se donne les températures extrêmes entre lesquelles une machine doit fonctionner, on a la certitude *a priori* que le cycle de Carnot est le cycle préférable, et, comme le coefficient économique de ce cycle est indépendant de la nature du corps qui parcourt le cycle, on a la certitude que la valeur maximum du coefficient économique ne saurait être dépassée, en employant des corps de différentes natures, en remplaçant l'air par une vapeur, une vapeur par un gaz.

A la fin du Chapitre précédent, nous avons calculé le coefficient économique d'une machine à air chaud, fonctionnant entre zéro et 100 degrés, et nous avons trouvé pour valeur du coefficient économique de cette machine le nombre 0,05. Cette machine utilise, pour produire du travail, les 0,05 de la chaleur dépensée. On l'a dit déjà, cette machine a servi d'exemple pour calculer un coefficient économique; elle n'a pas été proposée comme un modèle de perfection.

La machine parfaite, au point de vue théorique, nous le savons maintenant, est celle qui réaliserait un cycle de Carnot : voyons quel serait le coefficient économique de cette machine en conservant les températures zéro et 100 degrés comme températures extrêmes.

La différence des températures extrêmes est égale à 100 degrés. La température la plus élevée, comptée sur l'échelle des températures absolues, est 100 degrés augmentés de 273 degrés ou 373 degrés. Le coefficient économique maximum entre zéro et 100 degrés s'obtient en divisant 100 par 373 : le quotient est 0,268 ou $\frac{1}{4}$ environ.

Ainsi, le théorème de Carnot nous apprend ceci : lorsqu'une machine fonctionne entre zéro et 100 degrés, la quantité de chaleur consommée en travail est inférieure ou, au plus, égale au quart ou, plus exactement, aux 0,268 de la chaleur dépensée.

Une machine quelconque fonctionne entre zéro et 100 de-

grés : on a dépensé 1000 calories. Le nombre de calories employées à produire du travail est, au plus, égal à 268 calories. Changez la machine, changez le cycle, changez l'agent, l'air ou la vapeur, le théorème de Carnot répond, d'une manière inflexible : vous n'utiliserez pas en travail plus de 268 calories.

A la fin du Chapitre précédent, quand on a trouvé, pour le coefficient économique de la machine à air chaud, le nombre 0,05, la machine paraissait bien mauvaise. Maintenant on voit que le coefficient économique maximum, entre les mêmes limites de températures, est égal à 0,268 : la machine paraît moins mauvaise.

Le coefficient économique des machines, qui fonctionnent entre zéro et 100 degrés, est compris entre zéro et 0,268. Si l'on veut comparer entre elles ces différentes machines, au point de vue de l'aptitude à produire du travail, il faut comparer entre eux les coefficients économiques.

Cette comparaison se fait facilement en prenant les rapports du coefficient économique de chaque machine au coefficient économique maximum; ce rapport a été désigné par M. Hirn sous le nom de *rendement spécifique* de la machine.

Le rendement spécifique d'une machine est le rapport du coefficient économique de la machine au coefficient économique MAXIMUM, *défini par le théorème de Carnot.*

Le rendement spécifique de la machine à air chaud, considérée précédemment, est le rapport de 0,05 à 0,268; ce rapport est égal à 0,186. Cette machine utilise en travail les 0,186 de la chaleur qui peut être utilisée en travail dans les conditions les plus avantageuses, entre les mêmes limites de températures.

Le coefficient économique de chaque machine doit être calculé d'après la forme du cycle et d'après la nature de l'agent mis en jeu pour produire le travail. Le coefficient économique maximum dépend uniquement des températures extrêmes entre lesquelles fonctionne la machine.

Le rendement spécifique, tel qu'il a été défini par M. Hirn, est particulier à chaque machine. Le théorème de Carnot indique, d'une manière générale, que le rendement spécifique a pour limite l'unité.

§ 7.

On peut faire ici un rapprochement entre la théorie des machines à feu, fondée sur le théorème de Carnot, et une proposition de la Mécanique générale.

D'après un théorème général de Mécanique, la somme algébrique du travail moteur et du travail résistant, dans une machine en mouvement, pendant une certaine période, est égale à la moitié de l'accroissement de la force vive du système pendant cette période. Lorsque la machine est à l'état de mouvement uniforme, le travail moteur est égal au travail résistant.

Lorsque la pression de la vapeur augmente dans la chaudière d'une machine, le travail moteur devient plus grand que le travail résistant. Lorsque la pression de la vapeur diminue, le travail résistant, au contraire, devient plus grand que le travail moteur. Le théorème général de Mécanique indique à quelles conditions le travail résistant peut être supérieur au travail moteur; la supériorité du travail résistant sur

le travail moteur entraîne une diminution de vitesse de la machine. Un accroissement du travail moteur, par rapport au travail résistant, a, au contraire, pour effet d'accélérer le mouvement de la machine.

Les avantages des volants, au point de vue de la régularité du travail d'une machine, sont une conséquence immédiate du théorème du travail et des forces vives. C'est pour avoir compris d'une manière insuffisante le rôle des volants dans les machines que plusieurs personnes ont cru trouver le mouvement perpétuel.

Le travail résistant se décompose en deux parties : le travail utile et le travail des résistances passives, telles que les frottements. Les résistances passives ne peuvent s'annuler. Dans une machine à l'état de mouvement uniforme, le travail utile est toujours inférieur au travail moteur. C'est dans cette proposition fort simple que consiste l'impossibilité du mouvement perpétuel.

Une notion insuffisante de l'équivalent mécanique de la chaleur a produit des erreurs semblables dans l'étude de la chaleur.

En brûlant du charbon, on a dépensé 1000 calories. Si cette quantité de chaleur était employée uniquement à produire du travail, il serait facile de calculer le travail effectué, à raison de 425 kilogrammètres par calorie. On a souvent commis l'erreur qui consiste à croire que le travail effectué par une machine à feu puisse atteindre une pareille valeur.

Pour produire du travail en dépensant de la chaleur, on emploie une machine à feu. Lorsque l'on a dépensé 1000 calories dans la machine, ces 1000 calories ne produisent pas du travail. Le théorème de Carnot montre que le travail maximum que l'on peut obtenir pour une dépense donnée de

chaleur dépend des températures extrêmes entre lesquelles fonctionne la machine.

Le coefficient économique maximum a pour valeur, d'après le théorème de Carnot,

Entre zéro et 100 degrés........	0,268
Entre zéro et 150 degrés........	0,354
Entre zéro et 200 degrés........	0,422

Suivant que la machine fonctionne entre zéro et une température comprise entre 100 et 200 degrés, sur les 1000 calories dépensées, un nombre de calories, compris entre 268 et 422, pourra seul être utilisé pour produire du travail.

Dans la production du travail au moyen de la chaleur, le théorème de Carnot fixe une limite supérieure, indépendante de la nature des corps ou de la machine : cette limite dépend uniquement des températures extrêmes entre lesquelles fonctionne la machine qui produit le travail.

CHAPITRE IX.

SADI CARNOT : SON ŒUVRE.

Réflexions sur la puissance motrice du feu. — Travaux de M. Clausius. — Notes inédites de S. Carnot. — L'expérience et la théorie.

§ 1.

Nicolas-Léonard-Sadi CARNOT naquit le 1er juin 1796, au petit Luxembourg, qu'habitait alors son père, comme membre du Directoire. Entré à l'École Polytechnique à l'âge de 16 ans, il fut classé dans le service du Génie, qu'il quitta en 1828. Malade vers la fin de juin 1832, Sadi Carnot fut enlevé en quelques heures, le 24 août 1832, par une attaque de choléra.

L'Ouvrage de Sadi Carnot, publié en 1824, à Paris, chez Bachelier, a pour titre :

Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance.

Les extraits suivants indiquent le but de l'Ouvrage :

« Malgré les travaux de tous genres entrepris sur les machines à feu, malgré l'état satisfaisant où elles sont aujour-

d'hui parvenues, leur théorie est fort peu avancée, et les essais d'amélioration tentés sur elles sont encore dirigés presque au hasard.

» On a souvent agité la question de savoir si la puissance motrice de la chaleur est limitée ou si elle est sans bornes; si les perfectionnements possibles des machines à feu ont un terme assignable, terme que la nature des choses empêche de dépasser, par quelque moyen que ce soit, ou si, au contraire, ces perfectionnements sont susceptibles d'une extension indéfinie. On a aussi cherché longtemps, et l'on cherche encore aujourd'hui, s'il n'existerait pas des agents préférables à la vapeur d'eau pour développer la valeur motrice du feu; si l'air atmosphérique, par exemple, ne présenterait pas, à cet égard, de grands avantages. Nous nous proposons de soumettre ici ces questions à un examen réfléchi. »

En examinant la production du mouvement dans la machine à vapeur, Sadi Carnot formule la proposition suivante :

« La production de la puissance motrice est donc due, dans les machines à vapeur, non à une consommation réelle de calorique, *mais à son transport d'un corps chaud à un corps froid*, c'est-à-dire à son rétablissement d'équilibre, équilibre supposé rompu par quelque cause que ce soit, par une action chimique, telle que la combustion, ou par toute autre. Nous verrons bientôt que ce principe est applicable à toute machine mise en mouvement par la chaleur. »

Sadi Carnot introduit la considération du *cercle d'opérations,* que l'on désigne aujourd'hui sous le nom de *cycle de Carnot.* En faisant intervenir l'impossibilité du mouvement perpétuel, il arrive à cette proposition générale :

« *La puissance motrice de la chaleur est indépendante des agents mis en œuvre pour la réaliser; sa quantité est fixée uniquement par les températures des corps entre les-*

quels se fait, en dernier résultat, le transport du calorique. »

Sadi Carnot ajoute, en note :

« Nous supposerons implicitement, dans notre démonstration, que lorsqu'un corps a éprouvé des changements quelconques, et qu'après un certain nombre de transformations il est ramené identiquement à son état primitif, c'est-à-dire à cet état considéré relativement à la densité, à la température, au mode d'agrégation, nous supposerons, dis-je, que ce corps se trouve contenir la même quantité de chaleur qu'il contenait d'abord, ou, autrement, que les quantités de chaleur absorbées ou dégagées dans ses diverses transformations sont exactement compensées. Ce fait n'a jamais été révoqué en doute ; il a d'abord été admis sans réflexion et vérifié ensuite, dans beaucoup de cas, par les expériences du calorimètre. Le nier, ce serait renverser toute la théorie de la chaleur à laquelle il sert de base. Au reste, pour le dire en passant, les principaux fondements sur lesquels repose la théorie de la chaleur auraient besoin de l'examen le plus attentif. Plusieurs faits d'expérience paraissent à peu près inexplicables dans l'état actuel de cette théorie. »

La proposition générale, énoncée plus haut, conduit Sadi Carnot à des recherches sur les fluides aériformes, recherches qui mènent d'ailleurs à de nouveaux résultats sur la puissance motrice de la chaleur, et donnent les moyens de vérifier, dans quelques cas particuliers, la proposition fondamentale.

§ 2.

Dix ans après la publication de l'Ouvrage de Sadi Carnot, en 1834, Clapeyron a donné, dans le *Journal de l'École Po-*

lytechnique (t. XIV), un Commentaire analytique des idées de Sadi Carnot. C'est dans ce travail que se trouve exposé le mode de représentation du travail, si souvent employé depuis : la première notion de ce mode de représentation remonte à l'emploi de l'indicateur de Watt.

Entre les années 1842 et 1849 se placent des travaux très importants sur la théorie de la chaleur : les recherches de Mayer, de Colding et de M. Joule sur l'équivalent mécanique de la chaleur, le Mémoire de M. Helmholtz, sur la *Conservation de la force ou,* plus exactement, *de la force vive.* Ces recherches très importantes ont été effectuées dans une direction très différente de celle des recherches de Sadi Carnot.

C'est seulement en 1849 que M. W. Thomson reprit les idées de Carnot ([1]). Il se place au point de vue de Carnot; il admet que la chaleur peut effectuer un travail sans diminuer de quantité. M. W. Thomson cite une difficulté à propos de ce principe, et il ajoute : « Il semble que toute difficulté disparaîtrait si l'on abandonnait l'axiome fondamental de Carnot; manière de voir qui est vivement soutenue par M. Joule. » Mais il ajoute aussitôt : « Mais, si nous agissions ainsi, nous nous trouverions en présence d'autres difficultés sans nombre, qu'il serait impossible de surmonter sans expériences nouvelles et sans une transformation radicale de la théorie de la chaleur. C'est, en réalité, l'expérience à laquelle nous devons nous reporter pour savoir s'il est possible de confirmer le théorème de Carnot et d'expliquer la difficulté que nous avons rencontrée, ou bien s'il faut transformer entièrement les fondements de la théorie de la chaleur. »

([1]) *Transactions of the Royal Society of Edinburgh,* vol. XVI, p. 541.

M. Clausius a accompli cette transformation de la théorie de la chaleur dans un Mémoire publié en 1850 : *Sur la force motrice de la chaleur et les lois qui s'en déduisent pour la théorie même de la chaleur* (¹).

Dans la première Partie de ce Mémoire, relative aux *conséquences du principe de l'équivalence de la chaleur et du travail,* M. Clausius a montré, pour la première fois, que les quantités importantes, qui figurent dans la théorie de la chaleur, doivent être comprises et étudiées tout autrement qu'on ne l'avait fait jusque-là.

La quantité de chaleur absorbée par un corps pour passer d'un état initial à un autre état, quantité que l'on nommait la *chaleur totale* du corps, était généralement traitée jusque-là comme une quantité qui serait complètement déterminée par l'état actuel du corps; aussi représentait-on cette quantité de chaleur par une fonction du volume et de la température ou par une fonction du volume et de la pression, suivant le système de variables adopté. M. Clausius a montré que cette représentation est inadmissible; car cette quantité de chaleur dépend non seulement de l'état actuel du corps, mais encore de la voie par laquelle le corps est parvenu à cet état.

M. Clausius a distingué le travail en *travail extérieur* et *travail intérieur;* et il a montré qu'entre ces deux sortes de travail existait une différence radicale. Le travail extérieur dépend de la voie suivant laquelle les modifications sont effectuées; le travail intérieur, au contraire, en est indépendant.

M. Clausius a réuni la chaleur employée en travail interne et la chaleur réellement existante à l'intérieur d'un corps en

(¹) *Théorie mécanique de la chaleur,* t. I, p. 17.

une seule quantité. Cette quantité, que nous avons appelée précédemment la *chaleur interne,* se comporte absolument comme se comportait, d'après ce que l'on pensait auparavant, la chaleur totale. On peut la représenter par une fonction du volume et de la température, ou du volume et de la pression, suivant le système de variables adopté.

Dans la deuxième Partie du Mémoire cité, relative aux *conséquences du principe de Carnot combiné avec le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail,* M. Clausius montre que la démonstration donnée par Sadi Carnot n'est pas conciliable avec le principe d'équivalence. En faisant subir au théorème de Carnot les modifications nécessitées par le principe d'équivalence, M. Clausius a montré qu'il n'y avait aucune incompatibilité entre ce théorème et le principe d'équivalence; il a donné une démonstration du théorème de Carnot ainsi modifié, en s'appuyant sur cette proposition fondamentale : *la chaleur ne peut passer d'elle-même d'un corps plus froid à un corps plus chaud.*

L'année suivante, en 1851, M. W. Thomson (1) adoptait la manière de voir de M. Clausius au sujet du théorème de Carnot et de la démonstration de ce théorème (2).

§ 3.

L'Ouvrage de Sadi Carnot, devenu fort rare, est resté long-

(1) *Transactions of the Royal Society of Edinburgh,* t. XX, p. 261.

(2) On peut consulter, au sujet de l'*Histoire de la théorie mécanique de la chaleur,* une Note publiée par M. Clausius en 1872, dans les *Annales de Poggendorff,* t. CXLV, p. 132.

temps inconnu ([1]). Pour rendre service aux savants privés de la lecture d'un Ouvrage presque inédit, pour rendre un hommage éclatant et exceptionnel à la mémoire de Sadi Carnot, la Rédaction des *Annales scientifiques de l'École Normale supérieure* a donné une réimpression de cet Ouvrage ([2]).

La réimpression de cet Ouvrage a paru dernièrement ([3]), avec une Lettre adressée à l'Académie des Sciences par M. H. Carnot, frère de Sadi Carnot. M. H. Carnot y a joint une Notice biographique sur Sadi Carnot, et un extrait des Notes inédites de Sadi Carnot. Le manuscrit autographe a été déposé dans les Archives de l'Institut.

Un passage de la Lettre adressée par M. H. Carnot à l'Académie des Sciences montre l'intérêt qui s'attache aux Notes inédites de Sadi Carnot :

« La loi d'équivalence était ignorée de tous, et de Sadi Carnot lui-même, lorsqu'il composa son livre. Elle se dégagea peu à peu, dans la suite de ses travaux. Il arriva à la concevoir et à la formuler exactement : ses notes manuscrites, ses programmes d'expériences ne laissent aucun doute à cet égard. On sera frappé, en les lisant, de l'analogie qui existe entre certaines des idées qu'il exprime et celles qui ont été, plus tard, développées par Mayer, entre ses projets d'expériences et les expériences qui ont été réalisées par Joule. Il est bien entendu que la similitude dont nous parlons ne diminue en rien le mérite de ces savants, puisqu'ils n'eurent pas connais-

---

([1]) Dans une Note de son Mémoire de 1870, voici ce que dit M. Clausius à ce sujet : « Je n'ai pas pu me procurer cet Ouvrage, et je ne le connais que par les travaux de Clapeyron et Thomson, et c'est à ceux-ci que j'ai emprunté les passages que je cite plus bas ». (*Théorie mécanique de la chaleur*, t. I, p. 18).

([2]) IIe série, t. I ; 1872.

([3]) Gauthier-Villars, 1878.

sance des travaux de leur prédécesseur. Mais il est juste aussi de dire que celui-ci était parvenu, dix ou quinze ans plus tôt, à la notion exacte des mêmes principes; car, sans pouvoir assigner une date précise aux Notes manuscrites de Sadi Carnot, on sait, du moins, qu'elles sont postérieures à 1824 et antérieures à 1832, époques, l'une de la publication de son Ouvrage et l'autre de sa mort. »

On reproduit ici quelques-unes des Notes inédites de Sadi Carnot :

« On sait que dans le choc des corps il y a toujours consommation de puissance motrice; les corps parfaitement élastiques pourraient seuls être exceptés, et ils n'existent pas dans la nature.

» Or, on sait aussi qu'il y a dans le choc des corps un changement de température, une élévation dans son degré. Il serait difficile d'attribuer, comme l'a fait M. Berthollet, la chaleur dégagée dans ce cas à la réduction de volume du corps; car, lorsque cette réduction est parvenue à son dernier période, le dégagement de chaleur devrait cesser. Or, c'est ce qui n'arrive pas. Il suffit que le corps puisse changer de forme par la percussion, sans changer de volume, pour qu'il y ait dégagement de chaleur.

» Si l'on prend, par exemple, un cube de plomb et qu'on le frappe successivement sur toutes les faces, il y aura toujours dégagement de chaleur, sans diminution sensible dans ce dégagement, tant que les coups seront continués avec la même force. »

« Qu'il nous soit permis de faire ici une hypothèse sur la nature de la chaleur.

» On regarde aujourd'hui la lumière comme le résultat

d'un mouvement de vibration du fluide éthéré. La lumière produit de la chaleur ou, du moins, elle accompagne la chaleur rayonnante et se meut avec la même vitesse qu'elle. La chaleur rayonnante est donc un mouvement de vibration. Il serait ridicule de supposer que c'est une émission de corps, tandis que la lumière qui l'accompagne ne serait qu'un mouvement.

» Un mouvement (celui de la chaleur rayonnante) pourrait-il produire un corps (calorique)?

» Non, sans doute, il ne peut produire qu'un mouvement. La chaleur est donc le résultat d'un mouvement.

» Alors il est tout simple qu'elle puisse se produire par la consommation de la puissance motrice et qu'elle puisse produire cette puissance. »

« La chaleur n'est autre chose que la puissance motrice ou, plutôt, que le mouvement qui a changé de forme. C'est un mouvement dans les particules des corps. Partout où il y a destruction de puissance motrice, il y a, en même temps, production de chaleur en quantité précisément proportionnelle à la quantité de puissance motrice détruite. Réciproquement, partout où il y a destruction de chaleur, il y a production de puissance motrice.

» On peut donc poser, en thèse générale, que la puissance motrice est en quantité invariable dans la nature, qu'elle n'est jamais, à proprement parler, ni produite, ni détruite. A la vérité, elle change de forme, c'est-à-dire qu'elle produit tantôt un genre de mouvement, tantôt un autre; mais elle n'est jamais anéantie. »

« D'après quelques idées que je me suis formées sur la théorie de la chaleur, la production d'une unité de puis-

sance motrice nécessite la destruction de 2,70 unités de chaleur.

» (Chaque unité de puissance motrice ou dynamie représentant le poids de 1 mètre cube d'eau élevé à 1 mètre de hauteur). »

Expériences à faire sur la chaleur et la puissance motrice.

Répéter l'expérience de Rumford sur le forage d'un métal dans l'eau, mais mesurer la puissance motrice consommée en même temps que la chaleur produite; mêmes expériences sur plusieurs métaux et sur le bois.

Frapper un morceau de plomb en plusieurs sens, mesurer la puissance motrice consommée et la chaleur produite. Mêmes expériences sur d'autres métaux.

Agiter fortement l'eau dans un barillet ou dans un corps de pompe à double effet, et dont le piston serait percé d'une petite ouverture.

Expérience du même genre sur l'agitation du mercure, de l'alcool, de l'air et d'autres gaz. Mesurer la puissance motrice consommée et la chaleur produite.

§ 4.

La théorie des effets mécaniques de la chaleur a donné lieu à des applications dont le nombre s'accroît chaque jour; mais,

si on laisse de côté les applications pour considérer uniquement les principes fondamentaux de la théorie, on peut distinguer deux périodes dans l'évolution progressive des idées qui ont servi à établir la science actuelle.

La première période commence, en 1824, par la publication de l'Ouvrage de Sadi Carnot. La seconde période s'ouvre en 1842 avec la notion de l'équivalent mécanique de la chaleur; elle se ferme en 1850 par le Mémoire de M. Clausius, où le principe de Carnot est concilié avec le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail.

A dater de cette époque, la Thermodynamique est entièrement assise sur deux principes fondamentaux : l'équivalence de la chaleur et du travail, et le théorème de Carnot.

Quel est le rôle de l'expérience, quelle est la part de la théorie dans l'établissement de la Thermodynamique?

Il est incontestable que l'observation a fourni les premières données dans l'étude de la chaleur, que l'expérience a permis d'établir des lois fondamentales et de mesurer les quantités qu'il importe de connaître. Mais cette vue d'ensemble, qui a permis d'établir la théorie des effets mécaniques de la chaleur, est le résultat d'une conception théorique qui s'est développée en dehors de l'observation pure. L'importance acquise dans l'industrie par l'emploi des machines à feu a suggéré, sans contredit, à Sadi Carnot les réflexions qui ont ouvert une ère nouvelle dans la théorie de la chaleur; mais les raisonnements de Sadi Carnot et, plus tard, les raisonnements par lesquels M. Clausius a complété le principe de Carnot, sans qu'il fût nécessaire de recourir, comme le pensaient des esprits éminents, à de nouvelles expériences, ces raisonnements ont pour origine la théorie pure.

Des considérations purement théoriques ont donc pu con-

duire à la découverte des principes fondamentaux de la théorie des effets mécaniques de la chaleur. La Thermodynamique a permis de prévoir, comme on le verra par la suite, des propriétés que l'expérience seule était impuissante à mettre en évidence. Les confirmations éclatantes apportées par l'expérience aux prévisions de la théorie ne permettent plus de douter de la valeur des raisonnements qui ont servi à établir les principes fondamentaux de la science nouvelle : l'utilité des considérations théoriques est amplement démontrée.

Ces considérations théoriques ont de l'importance, non seulement pour les physiciens qui s'occupent de questions générales, mais pour les praticiens mêmes qui ont spécialement en vue la construction et le fonctionnement des machines à feu.

On a essayé de faire ressortir, dans le Chapitre précédent, l'intérêt qui s'attache, dans l'étude des machines, à l'existence d'un coefficient économique maximum; on a indiqué les erreurs dans lesquelles sont tombées les personnes qui n'ont pas voulu tenir compte des idées apportées par Sadi Carnot à propos des propriétés des machines à feu.

Sadi Carnot cite, dans son Ouvrage, une autre erreur commise par un célèbre mécanicien de Londres, dans la construction d'une machine où la vapeur, formée sous la pression inusitée de 35 atmosphères, ne reçoit presque aucune expansion de volume.

« Cette machine, dit Sadi Carnot, est composée d'un seul cylindre, de dimension fort petite, qui, à chaque pulsation, se remplit entièrement de vapeur formée sous la pression de 35 atmosphères. La vapeur ne produit aucun effet par l'extension de son volume, car on ne lui présente aucune capacité où cette extension puisse avoir lieu; on la condense aussitôt après sa sortie du premier cylindre. Elle travaille donc seu-

lement sous une pression de 35 atmosphères et non, comme l'exigerait son bon emploi, sous des pressions progressivement décroissantes.

» Watt, à qui l'on doit presque toutes les grandes améliorations des machines à vapeur, et qui a porté ces machines à un degré de perfection aujourd'hui difficile à dépasser, Watt est aussi le premier qui ait employé la vapeur sous des pressions progressivement décroissantes. Dans beaucoup de cas, il suspendait l'action de la vapeur dans le cylindre, à moitié, au tiers, au quart de la course du piston, qui s'achevait ainsi sous une pression de plus en plus faible. Les premières machines agissant sur ce principe datent de 1778. Watt en avait conçu l'idée dès 1769, et pris patente pour cet objet en 1782. »

Watt, dans cette patente, admettait que la vapeur suit la loi de Mariotte pendant la détente. Il supposait la vapeur introduite dans le cylindre pendant le premier quart de la course du piston; puis il divisait la course en vingt parties égales, et il en déduisait la valeur de la pression moyenne. Il remarquait que la pression moyenne est plus de moitié de la pression première, et il en concluait qu'en employant une quantité de vapeur égale au quart de celle que l'on employait auparavant, il produisait un effet plus que moitié.

La détente de la vapeur est une question du plus haut intérêt; la Thermodynamique a donné de nouveaux renseignements sur les propriétés des vapeurs. On a emprunté ici cette citation à l'Ouvrage de Carnot pour montrer l'utilité des théories dans le calcul des effets des machines.

On cherchera à montrer, par la suite, que l'utilité des théories n'est pas moindre dans les questions de Physique générale; cependant les physiciens sont loin d'être unanimes à ce sujet.

Les physiciens sont aujourd'hui divisés en deux camps : les uns sont voués uniquement aux recherches purement expérimentales, les autres s'adonnent à la spéculation pure. Les uns manifestent un suprême dédain pour tout ce qui touche à la théorie; les autres ne témoignent pas moins d'indifférence pour tout résultat de l'expérience. Chaque fois que surgit une nouvelle découverte, résultat de l'observation ou de la théorie, l'une des deux armées célèbre la victoire et croit fournir, une fois de plus à ses adversaires, une nouvelle preuve de l'excellence de son armement et de la supériorité de sa tactique.

C'est la lutte du boulet et de la cuirasse. Mais ici le projectile et la plaque n'appartiennent pas à des peuples ennemis. Ces armes sont aux mains d'une même nation, qui doit les employer toutes deux pour maintenir son indépendance et assurer sa liberté.

L'observation et la théorie suivent deux voies parallèles : de temps en temps l'une devance l'autre, pour être bientôt dépassée à son tour. Une alliance heureuse de la théorie et de l'observation peut seule asseoir la Science sur des bases solides.

§ 5.

La théorie possède dans l'Analyse mathématique un solide appui : elle y trouve un puissant auxiliaire. Cependant, l'utilité de l'Analyse est souvent contestée; son rôle est estimé de faible valeur.

On compare souvent l'Analyse mathématique à un moulin. Mettez-y du blé; vous aurez de la farine.

Le blé est certainement fort utile; mais les moissons les plus riches pourraient entasser dans les greniers les provisions de blé les plus abondantes sans grand profit pour l'alimentation, si le grain ne pouvait être converti en farine. Lorsque les récits des voyageurs nous apprennent que chez certains peuples les femmes écrasent le grain entre deux cailloux, nous traitons ces peuples de sauvages et nous sourions de pitié à la pensée que ces peuplades sauvages ignorent l'usage des moulins. Les nations civilisées ont employé la force des vents et des cours d'eau, la puissance de la vapeur pour faire tourner les meules; chaque jour amène une transformation de l'outillage en vue de perfectionner les procédés de mouture et d'améliorer la qualité de la farine.

La farine est sortie du moulin : il faut la convertir en pain. Alors intervient l'art de la fabrication du pain, non moins utile que l'art de la mouture du blé. Le cultivateur, le meunier et le boulanger ont des rôles distincts : leur concours assure l'alimentation.

Lorsque l'on compare l'Analyse mathématique à un moulin, l'expérience représente le bon grain; si l'on poursuit la comparaison plus loin, l'Analyse dépouille le grain de son écorce. Les expériences seraient souvent stériles, sans le concours de l'Analyse : des conséquences très importantes nous échapperaient certainement, si l'on rejetait, de parti pris, toute application du calcul aux résultats de l'observation.

Comment exprimer, sans le secours du calcul, la plupart des lois fondamentales, la loi de compressibilité des gaz, la loi de leur détente adiabatique? Comment suivre, sans le secours du calcul, les conséquences de ces lois?

S'il est possible d'énoncer en langage ordinaire le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail ou le théorème de Carnot, comment exprimer, sans formule, la valeur du coefficient économique du cycle de Carnot? Comment exprimer

l'extension donnée par M. Clausius au théorème de Carnot pour tout cycle fermé et réversible?

A mesure qu'une science se perfectionne, à mesure que les lois fournies par l'observation se dégagent d'une manière plus nette, l'Analyse a une part plus large. L'étude de la chaleur est soumise à la loi commune du progrès : le calcul des effets mécaniques de la chaleur a imprimé une direction nouvelle à cette partie de la Physique générale.

CHAPITRE X.

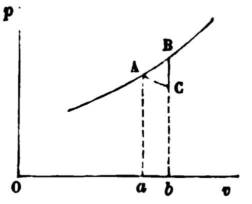
APPLICATIONS DU THÉORÈME DE CARNOT.

Chaleur de dilatation. — Chaleur spécifique sous volume constant. — Variation des chaleurs spécifiques. — Loi de Dulong et Petit. — Effets thermiques produits par la compression des liquides et la traction des solides.

§ 1.

On peut considérer toute transformation élémentaire comme

Fig. 33.



résultant de deux autres transformations : l'une opérée à température constante, l'autre opérée sous volume constant.

Soit AB (*fig.* 33) un élément d'une ligne de transforma-

tion. Menons par le point A la courbe isothermique AC; menons par le point B une ligne Bb parallèle à l'axe des pressions.

La transformation CB s'opère sous volume constant : la quantité de chaleur absorbée par l'unité de poids du corps est égale au produit de la chaleur spécifique sous volume constant par l'accroissement infiniment petit de la température.

La transformation AC s'opère à température constante : la quantité de chaleur absorbée par l'unité de poids du corps dans cette transformation élémentaire isothermique peut toujours se représenter par un produit de deux facteurs : l'un des facteurs est l'accroissement infiniment petit de volume ab, l'autre facteur est appelé la *chaleur de dilatation*.

Dans le cas des gaz parfaits, la quantité de chaleur absorbée dans une transformation isothermique est la chaleur consommée par le travail externe : la chaleur de dilatation est le produit de l'équivalent calorifique du travail par la pression du gaz rapportée à l'unité de surface.

Lorsque le travail intérieur a une valeur sensible, comme cela a lieu pour beaucoup de gaz, pour tous les corps solides ou liquides, la chaleur de dilatation ne s'exprime pas, *a priori*, d'une manière aussi simple que dans le cas des gaz parfaits.

M. W. Thomson a déduit du théorème de Carnot une relation générale entre la chaleur de dilatation d'un corps et la loi de dilatation du corps sous volume constant [1].

La chaleur de dilatation, d'après la formule de M. W. Thomson, est le produit de trois facteurs : l'équivalent calorifique du travail, la température absolue et la limite vers laquelle

---

[1] *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, t. XX, p. 261; 1852.

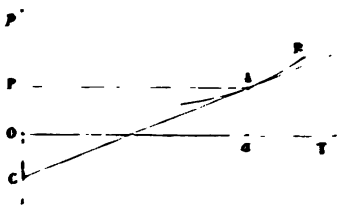
tend le rapport de l'accroissement de la pression à l'accroissement de la température lorsque le corps est chauffé sous volume constant.

Cette expression renferme, comme cas particulier, le cas des gaz parfaits. Le coefficient de dilatation du gaz sous volume constant est le coefficient de dilatation qui sert à établir l'échelle des températures absolues.

La formule de M. W. Thomson peut se représenter par un tracé graphique.

Prenons pour abscisses les températures absolues, pour ordonnées les pressions supportées par 1 kilogramme du corps sous volume constant. La courbe AB (*fig.* 34) représente la relation qui existe entre la pression sous volume constant et

Fig. 34.



la température absolue : cette courbe peut être appelée la *courbe de dilatation du corps sous volume constant.*

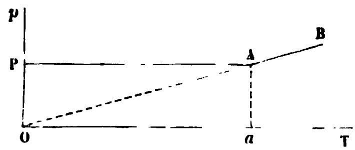
Le point A de la courbe correspond à la température absolue O*a* et à la pression A*a*. Menons par le point A la tangente à la courbe; cette droite coupe l'axe des pressions au point C. Menons par le point A la parallèle AP à l'axe des températures. La chaleur de dilatation, qui correspond à l'état du corps défini par le point A de la courbe, est égale, d'après la formule de M. W. Thomson, au produit de l'équivalent calorifique du travail par la longueur PC.

Dans le cas d'un gaz parfait, la courbe de dilatation sous volume constant est une droite AB (*fig.* 35), qui passe par l'origine des coordonnées. La chaleur de dilatation du gaz parfait est égale au produit de l'équivalent calorifique du travail par la longueur OP ou par la pression du gaz.

L'expression de la chaleur de dilatation donne des renseignements sur l'existence du travail intérieur lorsqu'un corps éprouve une transformation à température constante.

On démontre, en effet, que toute transformation isothermique est accompagnée d'un travail intérieur lorsque le coef-

Fig. 35.



ficient de dilatation du corps sous volume constant diffère du coefficient de dilatation des gaz parfaits.

D'après cela, lorsque deux corps ont des coefficients de dilatation sous volume constant inégaux, on peut affirmer que l'expansion à température constante de l'un des deux corps, au moins, est accompagnée de travail intérieur.

Le signe de ce travail intérieur est déterminé par la valeur du coefficient de dilatation sous volume constant. Lorsque le coefficient de dilatation d'un corps sous volume constant est supérieur au coefficient de dilatation des gaz parfaits, l'expansion du corps à température constante est accompagnée d'un travail intérieur qui absorbe de la chaleur.

En parcourant la liste des coefficients de dilatation des gaz sous volume constant, on voit que les coefficients de dilata-

tion vont en augmentant en passant des gaz difficilement liquéfiables aux gaz facilement liquéfiables. Le travail intérieur, très faible dans le cas de l'air et des gaz difficilement liquéfiables, devient sensible dans l'acide carbonique et dans les gaz facilement liquéfiables.

Dans la question délicate du travail intérieur, les expériences de Regnault sur la dilatation des gaz sous volume constant sont d'accord avec les expériences instituées par MM. W. Thomson et Joule, pour mettre en évidence l'existence du travail intérieur dans les gaz.

§ 2.

La quantité de chaleur absorbée par un corps dans une transformation élémentaire, lorsque l'on prend pour variables indépendantes le volume spécifique et la température, s'exprime, d'une manière générale, au moyen de la chaleur de dilatation et de la chaleur spécifique sous volume constant.

Lorsque la transformation élémentaire s'accomplit sous pression constante, la chaleur de transformation élémentaire est exprimée directement par la chaleur spécifique sous pression constante. Il existe, par conséquent, une relation générale, applicable à toute espèce de corps, entre la chaleur spécifique sous pression constante, la chaleur spécifique sous volume constant, la chaleur de dilatation et la dilatation sous pression constante.

M. W. Thomson a établi, comme on vient de le voir, une relation très simple entre la chaleur de dilatation et la dilatation sous volume constant.

La chaleur spécifique sous pression constante et la chaleur spécifique sous volume constant se trouvent ainsi liées aux lois de dilatation sous pression constante et sous volume constant, par une relation générale applicable à toute espèce de corps.

La chaleur spécifique sous pression constante est directement accessible à l'expérience. On peut demander à cette relation générale la valeur de la chaleur spécifique sous volume constant.

Il y a plusieurs cas à distinguer, suivant qu'il s'agit des gaz, des liquides ou des solides.

Les expériences sur la détente des gaz ou sur la vitesse du son peuvent donner, comme on l'a vu précédemment, le rapport de la chaleur spécifique d'un gaz sous pression constante à la chaleur spécifique du gaz sous volume constant. La valeur de ce rapport fait connaître directement la chaleur spécifique sous volume constant.

A défaut d'expériences directes sur la détente des gaz ou sur la vitesse du son, on peut calculer, au moyen de la relation générale dont il vient d'être question, la chaleur spécifique d'un gaz sous volume constant, lorsque l'expérience a fait connaître la chaleur spécifique du gaz sous pression constante et les coefficients de dilatation du gaz sous pression constante et sous volume constant.

Deux éléments sont alors nécessaires pour effectuer le calcul : la valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur et le coefficient de dilatation des gaz parfaits, qui sert à former l'échelle des températures abolues.

Toutes les applications du théorème de Carnot offrent un caractère commun. La difficulté principale que présente la théorie de la chaleur, sous le rapport des transformations

éprouvées par un corps, réside dans l'existence du travail intérieur. Ce travail intérieur ne figure ni dans le théorème de Carnot, ni dans aucune des formules qui s'en déduisent. Toutes ces formules contiennent deux éléments : l'équivalent mécanique de la chaleur et le coefficient de dilatation des gaz parfaits.

Si l'on ne connaissait pas les valeurs de ces deux éléments fondamentaux, on pourrait passer outre et établir une théorie complète des transformations éprouvées par un corps. Il est très intéressant de rechercher si les conséquences du théorème de Carnot sont d'accord avec l'expérience; il faut alors, pour les applications, passer au calcul des valeurs numériques; il faut prendre des nombres pour l'équivalent mécanique de la chaleur et le coefficient de dilatation des gaz parfaits.

La valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur est aux environs de 425, avec une légère tendance à la hausse. Le coefficient de dilatation des gaz parfaits est aux environs de l'inverse de 273, avec une légère tendance à la baisse.

Il est nécessaire d'indiquer dans tout calcul les valeurs des éléments fondamentaux qui ont servi au calcul. Des variations légères de ces éléments n'affectent, en général, les résultats du calcul que dans une très faible mesure. La théorie est à l'abri de ces variations.

En prenant pour l'équivalent mécanique de la chaleur et pour le coefficient de dilatation des gaz parfaits les valeurs précédentes, en prenant pour chaleur spécifique de l'air sous pression constante le nombre 0,23771 donné par Regnault, en prenant pour coefficients de l'air les nombres donnés par Regnault, la chaleur spécifique de l'air sous volume constant, à la température de la glace fondante, a pour valeur 0,168.

Le rapport des deux chaleurs spécifiques de l'air a pour valeur 1,409. Ce nombre s'écarte très peu du nombre 1,41 donné par les expériences de Cazin sur la détente des gaz.

En prenant pour chaleur spécifique sous pression constante de l'acide carbonique à zéro le nombre 0,1870 donné par Regnault, en prenant pour les coefficients de dilatation de ce gaz les nombres de Regnault, la chaleur spécifique sous volume constant de l'acide carbonique à zéro est égale à 0,141.

Le rapport des deux chaleurs spécifiques de l'acide carbonique à zéro est égal à 1,326. Ce nombre est un peu supérieur au nombre 1,291 donné par les expériences de Cazin sur la détente des gaz.

Dans le cas des liquides, l'expérience fait connaître la chaleur spécifique sous pression constante et la dilatation sous pression constante : la dilatation sous volume constant échappe aux mesures directes. On peut suppléer à cette détermination.

On a vu, dans le second Chapitre, que la loi de dilatation sous volume constant peut se déduire de la loi de dilatation sous pression constante et de la loi de compressibilité à température constante. Lorsque la compressibilité d'un liquide a été mesurée directement, on peut dès lors calculer la chaleur spécifique du liquide sous volume constant.

M. Clausius a calculé, au moyen de la formule de M. Kopp, relative à la dilatation de l'eau, et des expériences de Grassi sur la compressibilité de l'eau, les chaleurs spécifiques de l'eau sous volume constant à la température de la glace fondante, et à 50 degrés [1].

A zéro, la chaleur spécifique de l'eau sous volume constant est égale à 0,9995. La chaleur spécifique de l'eau sous pression constante est prise pour unité dans la calorimétrie. La

[1] *Théorie mécanique de la chaleur*, t. I, p. 395.

différence entre les deux chaleurs spécifiques est égale à 0,0005.

A 50 degrés, la chaleur spécifique de l'eau sous volume constant est égale à 0,9684. La chaleur spécifique de l'eau sous pression constante, d'après les expériences de Regnault, est égale à 1,0042. La différence entre les deux chaleurs spécifiques est égale à 0,0358.

Dans tous les cas, la chaleur spécifique sous pression constante est *toujours supérieure* à la chaleur spécifique sous volume constant. En général, la différence des deux chaleurs spécifiques est très faible pour les liquides.

Dans le cas des corps solides, l'expérience n'a fait connaître la compressibilité, d'une manière indirecte, que pour un très petit nombre de corps. Il est alors possible de calculer la chaleur spécifique de ces corps sous volume constant. Les formules attendent les expériences.

§ 3.

La chaleur de transformation élémentaire peut s'exprimer, d'une part, en fonction de la chaleur de dilatation et de la chaleur spécifique sous volume constant, d'autre part, en fonction du travail externe et de la chaleur interne.

En identifiant ces deux expressions différentes de la chaleur de transformation élémentaire et en éliminant ensuite la chaleur interne, M. Clausius a obtenu une relation qui lie entre elles les trois quantités suivantes : la dilatation sous volume

constant, la variation qu'éprouve la chaleur de dilatation sous volume constant, par suite d'un changement de température, la variation qu'éprouve la chaleur spécifique sous volume constant, par suite d'un changement de densité opéré à une température constante ([1]).

En remplaçant dans cette relation la chaleur de dilatation par l'expression déduite du théorème de Carnot, la relation donnée par M. Clausius établit une corrélation entre la variation qu'éprouve le coefficient de dilatation sous volume constant, par suite d'un changement de température, et la variation qu'éprouve la chaleur spécifique sous volume constant, par suite d'un changement de densité opéré à une température constante.

Lorsque le coefficient de dilatation sous volume constant est indépendant de la température, la chaleur spécifique sous volume constant est indépendante de la densité du gaz à une même température. Cette dernière propriété exprime que le corps est dépourvu de travail intérieur. On arrive donc à cette corrélation : le coefficient de dilatation sous volume constant est indépendant de la température pour les corps dépourvus de travail intérieur.

On a vu que le travail intérieur est, en général, très faible dans les gaz; des expériences délicates sont nécessaires pour mettre en évidence l'existence du travail intérieur dans l'air, dans l'hydrogène et même dans l'acide carbonique. D'après les expériences de Regnault, les coefficients de dilatation de ces gaz sous volume constant sont indépendants de la température, dans des limites très étendues.

Au contraire, le coefficient de dilatation sous volume constant de l'acide sulfureux diminue lorsque la température

---

([1]) *Théorie mécanique de la chaleur*, t. I, p. 389.

s'élève, d'après les expériences de Regnault. Il faut conclure de la corrélation précédente que la chaleur spécifique sous volume constant de l'acide sulfureux diminue lorsque la densité du gaz diminue à température constante.

Au lieu de définir l'état d'un corps par le volume spécifique du corps et par la température, on peut prendre pour variables la pression et la température. Dans ce cas, la chaleur de transformation élémentaire s'exprime au moyen de la chaleur spécifique sous pression constante et d'un second coefficient qui n'a pas reçu de nom particulier.

En suivant une marche analogue à celle que l'on vient d'indiquer, M. Clausius a obtenu une relation générale qui lie la dilatation sous pression constante à la variation que peut éprouver la chaleur spécifique sous pression constante, par suite d'un changement de densité opéré à température constante.

Lorsque la chaleur spécifique sous pression constante a une valeur indépendante de la pression, le coefficient de dilatation sous pression constante est indépendant de la température.

Les expériences de Regnault ont montré que les chaleurs spécifiques sous pression constante de l'air, de l'hydrogène et même de l'acide carbonique sous pression constante, sont indépendantes de la pression entre des limites très étendues. On peut conclure de la corrélation indiquée que le coefficient de dilatation de ces gaz sous pression constante est indépendant de la température entre des limites étendues.

Les variations que peut éprouver le coefficient de dilatation d'un gaz sous pression constante, par suite des changements de température, n'ont pas été l'objet d'expériences directes. Une lacune laissée par l'expérience se trouve ainsi remplie par les expériences relatives à l'influence de la pression sur la chaleur spécifique des gaz sous pression constante.

La corrélation indiquée permet même de prévoir ce qui arriverait si la pression exerçait une influence sensible sur la chaleur spécifique sous pression constante.

Suivant que la chaleur spécifique sous pression constante augmente ou diminue par l'effet d'un accroissement de pression, le coefficient de dilatation sous pression constante diminue ou augmente à mesure que la température s'élève.

La variation des chaleurs spécifiques sous volume constant ou sous pression constante est ainsi liée étroitement par la théorie avec les variations qu'éprouve la dilatation sous volume constant ou sous pression constante.

Les expériences de Regnault sur la dilatation des gaz sous volume constant sont reliées aux expériences sur le travail intérieur des gaz : la comparaison de ces deux sortes d'expériences donne des résultats conformes à la théorie.

Les expériences de Regnault sur la chaleur spécifique des gaz sous pression constante sont reliées à la dilatation des gaz sous pression constante. La théorie permet de suppléer à l'absence de mesures directes sur la dilatation des gaz sous pression constante.

§ 4.

Dulong et Petit ont indiqué une relation entre les poids atomiques des corps simples et les chaleurs spécifiques de ces corps à l'état solide.

La loi de Dulong et Petit consiste en ceci : *le produit du*

poids atomique par la chaleur spécifique à l'état solide a la même valeur pour tous les corps simples. En d'autres termes, il faut dépenser la même quantité de chaleur pour élever d'un même nombre de degrés la température des atomes de tous les corps simples à l'état solide.

A l'époque, il y a soixante ans déjà, où Dulong et Petit eurent l'idée de comparer les poids atomiques aux chaleurs spécifiques, on connaissait la chaleur spécifique d'un très petit nombre de corps, et encore d'une manière imparfaite. Depuis, des expériences nombreuses et précises, en particulier les expériences de Regnault et de M. Neumann, ont permis de compléter la loi de Dulong et Petit, relative aux corps simples et même d'étendre cette loi aux corps composés.

Pour les alliages métalliques, *le produit du poids atomique moyen de l'alliage par la chaleur spécifique est une quantite constante : cette constante a la même valeur que pour les corps simples.* En d'autres termes, comme l'a fort bien remarqué M. Woestyn, il faut employer la même quantité de chaleur pour élever d'un même nombre de degrés la température des atomes, soit lorsque ces atomes sont libres, soit lorsque ces atomes sont combinés.

Pour les corps composés, en général, la loi est la même que pour les alliages, avec cette différence que le produit n'est constant que dans un même genre de corps. A chaque genre de corps, protoxydes, bioxydes, sulfures, carbonates, sulfates, etc., correspond une valeur particulière du produit : cette valeur, constante dans chaque genre de corps, varie d'un genre à l'autre.

La comparaison entre les poids atomiques et les chaleurs spécifiques n'est pas bornée au cas seul des corps solides. On a étendu la loi de Dulong et Petit aux gaz simples et aux gaz composés.

Les chimistes, en demandant à la loi de Dulong et Petit la

fixation des poids atomiques, ont donné à cette loi une importance considérable. On peut dire que la loi de Dulong et Petit forme aujourd'hui l'un des traits d'union entre la Physique et la Chimie.

Sans méconnaître la valeur de cette loi, il suffit de jeter les yeux sur un Tableau contenant le produit des poids atomiques des corps simples par leur chaleur spécifique à l'état solide, pour voir que les produits s'écartent notablement d'une valeur constante. Les écarts sont beaucoup trop considérables, pour qu'il soit possible de les attribuer à de légères erreurs provenant de la détermination, soit des poids atomiques, soit des chaleurs spécifiques.

Une difficulté très grave se présente d'ailleurs. On avait pris l'habitude de considérer la chaleur spécifique d'un corps à l'état solide comme une quantité invariable; l'expérience a montré, au contraire, que cette chaleur spécifique peut varier avec l'état du corps solide et avec la température.

Regnault avait déjà signalé les différences que présentent les chaleurs spécifiques du soufre, du carbone, sous les divers états que ces corps peuvent affecter : ces différences sont faibles. Il n'en est pas de même des variations produites par la température.

Les expériences de M. J. Weber ont montré que la chaleur spécifique du diamant augmente régulièrement à partir de zéro jusqu'à 600 degrés. A partir de cette température, la chaleur spécifique du diamant devient indépendante de la température : elle est égale à environ sept fois la chaleur spécifique du diamant à zéro. Au rouge, d'après les expériences de M. J. Weber, toutes les variétés de carbone ont la même chaleur spécifique. Le bore et le silicium présentent des propriétés analogues.

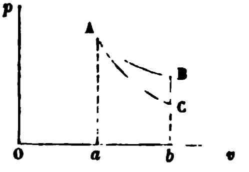
La chaleur du diamant varie avec la température, dans le rapport de 1 à 7. Si le diamant doit rentrer dans la loi de

Dulong et Petit, il faut nécessairement *choisir* la température à laquelle doit correspondre une valeur convenable de la chaleur spécifique.

La loi de Dulong et Petit n'est pas générale. Cette loi est une relation empirique entre deux éléments, le poids atomique et la chaleur spécifique, qu'il est très intéressant de rapprocher. On peut demander à la théorie de la chaleur la raison de la loi de Dulong et Petit (¹).

Considérons un corps sous un certain état. Le point figuratif occupe la position A (*fig.* 36). Menons par le point A

Fig. 36.



la ligne isothermique AB et la ligne adiabatique AC; menons, en outre, la parallèle BC à l'axe des pressions.

Imaginons le cycle suivant d'opérations :

1° Le corps augmente de volume à température constante. Le point figuratif décrit la ligne isothermique AB.

2° Le corps se refroidit sous volume constant. Le point figuratif décrit la ligne BC.

3° Le corps est comprimé sans variation de chaleur. Le point figuratif décrit la ligne CA.

Le cycle est fermé et réversible : le théorème de Carnot est applicable à ce cycle.

(¹) *Journal de l'École Polytechnique*, LIII^e cahier, p. 31; 1883.

Dans la première opération, le corps absorbe de la chaleur; dans la deuxième opération, le corps abandonne de la chaleur. La troisième opération a lieu sans variation de chaleur. Les quantités de chaleur absorbées ou abandonnées dépendent, en général, des limites du cycle et de la nature des corps qui parcourent le cycle.

Chaque corps possède, en général, des lois particulières de compressibilité et de dilatation. Toutefois, certains corps suivent les mêmes lois de dilatation et de compressibilité : nous dirons alors, pour abréger, que ces corps appartiennent à une *même série*.

Les lois de dilatation sous pression constante et sous volume constant sont liées d'une manière générale, pour toute espèce de corps, à la loi de compressibilité à température constante. Il suffit, par conséquent, que deux corps aient le même coefficient de dilatation sous pression constante, et le même coefficient de dilatation sous volume constant, pour que les deux corps appartiennent à la même série.

Prenons deux corps appartenant à une même série. Considérons des poids de ces corps tels, que ces corps occupent le même volume au début des opérations : les poids de ces corps sont alors proportionnels à leurs densités. Le point figuratif occupe la même position A pour les deux corps.

Dans la transformation isothermique, la relation qui existe entre le volume et la pression est la même pour les deux corps. La ligne isothermique AB est commune aux deux corps.

On ne sait pas *a priori* si la ligne adiabatique partant du point A est également commune aux deux corps. Cette ligne adiabatique est donnée par la loi de Laplace : cette loi est générale et s'applique à toute espèce de corps, avec une valeur du coefficient de détente particulière à chacun des corps.

Le théorème de Carnot permet de lever la difficulté. En

appliquant ce théorème au cycle ABC, on arrive à la propriété suivante :

Deux corps appartenant à une même série possèdent les mêmes lignes adiabatiques.

La ligne AC est commune à tous les corps d'une même série, lorsque tous ces corps sont pris sous le même volume au point A.

En traduisant cette propriété générale des lignes adiabatiques dans le langage des chaleurs spécifiques, on a les propositions suivantes :

1° *Le rapport des chaleurs spécifiques sous pression constante et sous volume constant est le même pour tous les corps d'une même série.*

2° *La quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré, soit sous pression constante, soit sous volume constant, la température de différents corps, pris sous le même volume dans les mêmes conditions de température et de pression, est la même pour tous les corps de la même série.*

Ainsi, le produit de la densité par la chaleur spécifique sous pression constante a la même valeur, pour tous les corps d'une même série; le produit de la densité par la chaleur spécifique sous volume constant a la même valeur pour tous les corps d'une même série.

L'étude des gaz offre une application de ces propositions générales.

Si l'on jette les yeux sur le Tableau de la page 65, qui renferme le rapport des deux chaleurs spécifiques d'un gaz, d'après les expériences de Cazin sur la détente des gaz, on voit

que le rapport des chaleurs spécifiques est le même pour l'air, l'oxygène, l'azote, l'hydrogène et l'oxyde de carbone. Ces gaz ont sensiblement les mêmes coefficients de dilatation sous pression constante et sous volume constant; ils appartiennent à la même série.

Au contraire, le rapport des chaleurs spécifiques diminue notablement à partir du gaz ammoniac; ce gaz, l'acide carbonique, le protoxyde d'azote, l'acide sulfureux, l'éthylène s'écartent notablement des gaz de la série précédente, sous le rapport de la dilatation ou de la compressibilité.

Le Tableau suivant renferme, d'après Regnault, les produits des chaleurs spécifiques sous pression constante par les densités pour divers gaz.

Air	0,2375
Oxygène	0,2405
Hydrogène	0,2359
Oxyde de carbone	0,2370
Gaz ammoniac	0,2996
Acide carbonique	0,3307
Bioxyde d'azote	0,3447
Acide sulfureux	0,3414
Éthylène	0,4106

Les produits ont sensiblement la même valeur pour l'air, l'oxygène, l'hydrogène et l'oxyde de carbone qui appartiennent à la même série.

Les produits augmentent d'une manière sensible à partir du gaz ammoniac, en même temps que le rapport des deux chaleurs spécifiques diminue.

L'azote ne figure pas dans ce Tableau. Regnault a déduit la chaleur spécifique sous pression constante de ce gaz, en admettant que la quantité de chaleur nécessaire pour échauffer l'air soit égale à la somme des quantités de chaleur nécessaires pour échauffer l'azote et l'oxygène contenus dans l'air.

Cela revient à admettre que l'air, l'azote et l'oxygène font partie d'une même série.

Les considérations précédentes permettent de rendre compte de la loi de Dulong et Petit dans le cas des gaz; il est plus difficile d'interpréter la loi dans le cas des corps solides. L'observation fait connaître tous les éléments nécessaires à l'étude des gaz : l'étude expérimentale des corps solides ou liquides est encore très incomplète.

On observe la dilatation des liquides et des solides sous la pression de l'atmosphère; la mesure de la dilatation sous volume constant échappe à l'observation. On a pu observer directement la compressibilité de divers liquides; on a pu obtenir, d'une manière indirecte, la compressibilité de quelques solides; mais les observations manquent, en général, pour que l'on puisse appliquer utilement les propositions précédentes aux liquides et aux solides.

Il est, toutefois, un cas particulier où ces propositions peuvent trouver une application.

M. Hirn, à propos de la détermination de l'équivalent mécanique de la chaleur par l'écrasement du plomb, a reconnu que la densité et la chaleur spécifique du plomb n'éprouvent pas de changement à la suite de l'écrasement de ce métal. Ces propriétés sont corrélatives.

Si deux échantillons d'un même corps présentent toujours des densités égales entre elles dans les conditions diverses où l'on peut observer ces deux échantillons, il faut conclure, des propositions précédentes, que dans ces conditions les deux échantillons possèdent des chaleurs spécifiques sous pression constante égales entre elles, et des chaleurs spécifiques sous volume constant égales entre elles.

§ 5.

Le théorème de Carnot, en fournissant une expression de la chaleur de dilatation, détermine entièrement les effets thermiques qui résultent d'une transformation adiabatique éprouvée par un corps quelconque. M. W. Thomson a donné la théorie de ce phénomène comme une conséquence de la formule qu'il avait trouvée pour la chaleur de dilatation.

Lorsqu'un corps est soumis à une compression sans variation de chaleur, le sens du phénomène thermique, qui accompagne la compression adiabatique, est étroitement lié à la loi de dilatation du corps sous pression constante.

Trois cas peuvent se présenter :

1° Lorsqu'un corps se dilate par la chaleur sous pression constante, la compression de ce corps sans variation de chaleur produit une élévation de température.

2° Lorsqu'un corps se contracte par la chaleur sous pression constante, la compression de ce corps sans variation de chaleur produit un refroidissement.

3° Lorsqu'un corps n'éprouve ni dilatation ni contraction par la chaleur sous pression constante, la compression de ce corps sans variation de chaleur ne produit aucun phénomène thermique.

Ces propositions sont générales et s'appliquent à tous les corps, aux gaz, aux liquides et aux solides.

Tous les gaz soumis à une pression constante se dilatent par la chaleur; par conséquent, tous les gaz s'échauffent lorsqu'ils sont soumis à une compression sans variation de chaleur. On

retrouve ici une propriété indiquée déjà; il est inutile d'insister sur ce point.

Les liquides, au contraire, soumis à une pression constante, peuvent se comporter d'une manière bien différente sous l'action de la chaleur. L'eau en offre un exemple. Au-dessous de 4 degrés, l'eau se contracte par la chaleur; au-dessus de 4 degrés, l'eau se dilate par la chaleur. A la température de 4 degrés, qui est celle du maximum de densité, le volume de l'eau passe par un minimum : une variation de température d'un degré modifie le volume de l'eau d'une manière insensible.

D'après la théorie donnée par M. W. Thomson, l'eau, soumise à une compression sans variation de chaleur, doit se refroidir lorsque la température initiale de l'eau est inférieure à 4 degrés, tandis que l'eau, soumise également à une compression sans variation de chaleur, doit s'échauffer lorsque la température initiale de l'eau est supérieure à 4 degrés. L'eau, à la température de 4 degrés, soumise également à une compression adiabatique, doit conserver la même température.

La théorie permet de déterminer, non seulement le sens, mais encore la grandeur des variations de température qui doivent résulter de la compression de l'eau sans variation de chaleur. Pour une pression de 25 atmosphères, la variation de température est tellement faible qu'il paraît difficile de la mesurer.

M. Joule a pu cependant, au moyen de procédés thermoélectriques très délicats, mesurer la variation de température qui accompagne la compression de l'eau. Voici quelques nombres donnés par M. Joule : la pression est d'environ 25 atmosphères.

L'eau primitivement à la température de 1°,2 éprouve un abaissement de température égal à 0°,0071. La théorie indique un abaissement de température égal à 0°,0083.

§ 5.

Le théorème de Carnot, en fournissant une expression de la chaleur de dilatation, détermine entièrement les effets thermiques qui résultent d'une transformation adiabatique éprouvée par un corps quelconque. M. W. Thomson a donné la théorie de ce phénomène comme une conséquence de la formule qu'il avait trouvée pour la chaleur de dilatation.

Lorsqu'un corps est soumis à une compression sans variation de chaleur, le sens du phénomène thermique, qui accompagne la compression adiabatique, est étroitement lié à la loi de dilatation du corps sous pression constante.

Trois cas peuvent se présenter :

1° Lorsqu'un corps se dilate par la chaleur sous pression constante, la compression de ce corps sans variation de chaleur produit une élévation de température.

2° Lorsqu'un corps se contracte par la chaleur sous pression constante, la compression de ce corps sans variation de chaleur produit un refroidissement.

3° Lorsqu'un corps n'éprouve ni dilatation ni contraction par la chaleur sous pression constante, la compression de ce corps sans variation de chaleur ne produit aucun phénomène thermique.

Ces propositions sont générales et s'appliquent à tous les corps, aux gaz, aux liquides et aux solides.

Tous les gaz soumis à une pression constante se dilatent par la chaleur; par conséquent, tous les gaz s'échauffent lorsqu'ils sont soumis à une compression sans variation de chaleur. On

retrouve ici une propriété indiquée déjà ; il est inutile d'insister sur ce point.

Les liquides, au contraire, soumis à une pression constante, peuvent se comporter d'une manière bien différente sous l'action de la chaleur. L'eau en offre un exemple. Au-dessous de 4 degrés, l'eau se contracte par la chaleur ; au-dessus de 4 degrés, l'eau se dilate par la chaleur. A la température de 4 degrés, qui est celle du maximum de densité, le volume de l'eau passe par un minimum : une variation de température d'un degré modifie le volume de l'eau d'une manière insensible.

D'après la théorie donnée par M. W. Thomson, l'eau, soumise à une compression sans variation de chaleur, doit se refroidir lorsque la température initiale de l'eau est inférieure à 4 degrés, tandis que l'eau, soumise également à une compression sans variation de chaleur, doit s'échauffer lorsque la température initiale de l'eau est supérieure à 4 degrés. L'eau, à la température de 4 degrés, soumise également à une compression adiabatique, doit conserver la même température.

La théorie permet de déterminer, non seulement le sens, mais encore la grandeur des variations de température qui doivent résulter de la compression de l'eau sans variation de chaleur. Pour une pression de 25 atmosphères, la variation de température est tellement faible qu'il paraît difficile de la mesurer.

M. Joule a pu cependant, au moyen de procédés thermo-électriques très délicats, mesurer la variation de température qui accompagne la compression de l'eau. Voici quelques nombres donnés par M. Joule : la pression est d'environ 25 atmosphères.

L'eau primitivement à la température de 1°,2 éprouve un abaissement de température égal à 0°,0071. La théorie indique un abaissement de température égal à 0°,0083.

L'eau primitivement à la température de 11°,69 éprouve une élévation de température égale à 0°,0197. La théorie indique une élévation de température égale à 0°,0205.

L'eau primitivement à la température de 30 degrés éprouve une élévation de température égale à 0°,0563. La théorie indique une élévation de température égale à 0°,0544.

Il paraît fort difficile de mesurer les variations de température qui résultent d'une compression uniforme exercée sur toute la surface d'un corps solide : cette difficulté disparaît lorsque l'on exerce une compression dans le sens de la longueur d'une barre solide.

§ 6.

Si l'on considère une barre prismatique verticale, encastrée à sa partie inférieure et soumise à l'action d'un poids appliqué sur la base supérieure du prisme, la longueur de la barre est une fonction de la température.

Si l'on augmente graduellement le poids appliqué à la base supérieure de la barre, la température varie. Lorsque la barre a repris sa température primitive, on observe un raccourcissement de la barre, qui dépend de l'accroissement donné au poids placé sur la base supérieure.

Si l'on diminue ensuite graduellement ce poids, de manière à le ramener à sa valeur primitive, deux cas peuvent se présenter.

La barre, revenue à la température primitive, peut reprendre sa longueur primitive. Cela arrive, en général, lorsque la barre n'a pas été soumise à une charge très considérable.

Au contraire, lorsque la barre s'est raccourcie sous une charge trop considérable, la barre éprouve un raccourcissement permanent ou une déformation permanente. On dit alors que la *limite d'élasticité* a été dépassée. Nous écarterons ce dernier cas, et nous supposerons que la barre reste soumise à des charges assez faibles pour que la limite d'élasticité ne soit jamais dépassée.

Dans ce cas, la longueur de la barre est une fonction de la charge qu'elle supporte et de la température. La barre peut être assimilée à un corps qui supporte une pression uniforme dans toute l'étendue de sa surface.

La longueur de la barre joue le même rôle que le volume d'un corps, lorsque l'on considère le volume du corps comme une fonction de la pression et de la température; la charge supportée par la barre joue le même rôle que la pression uniforme exercée sur toute la surface du corps.

Dès lors, on peut répéter à propos de la barre tout ce que l'on a dit à propos d'un corps soumis à une pression extérieure uniforme. Il est d'ailleurs indifférent de supposer la barre placée dans le vide ou dans l'air : la pression exercée par l'air sur les faces latérales de la barre est insignifiante par rapport à la valeur qu'il faut donner à la charge pour observer une variation sensible dans la longueur de la barre.

On peut étudier les transformations diverses que la barre peut éprouver, lorsque l'on fait varier la charge ou la température. Ces transformations peuvent, d'ailleurs, être réversibles ou irréversibles, suivant que la charge s'accroît graduellement ou d'une manière brusque.

On peut dès lors appliquer à la barre toutes les formules établies précédemment dans le cas général d'un corps soumis à une pression uniforme.

M. W. Thomson a étendu au cas de la barre la relation qu'il avait obtenue entre l'effet thermique qui résulte de la

compression adiabatique et la dilatation sous pression constante.

Dans le cas d'une barre prismatique, soumise à une compression longitudinale, la formule de M. W. Thomson indique les propriétés suivantes :

1° Lorsque la barre soumise à une charge constante se dilate par la chaleur, une compression de la barre sans variation de chaleur produit une élévation de température.

2° Lorsque la barre soumise à une charge constante se contracte par la chaleur, une compression de la barre sans variation de chaleur produit un refroidissement.

Au lieu d'opérer par compression longitudinale, on peut exercer une traction longitudinale : cette manière d'opérer est la seule qui puisse s'appliquer aux fils métalliques. Les effets de la traction sont opposés aux effets de la compression.

1° Lorsque la barre soumise à une charge constante se dilate par la chaleur, une traction de la barre sans variation de chaleur produit un refroidissement.

2° Lorsque la barre soumise à une charge constante se contracte par la chaleur, une traction de la barre sans variation de chaleur produit une élévation de température.

La théorie permet de déterminer, non seulement le sens, mais la grandeur des variations de température qui doivent résulter de la compression ou de la traction sans variation de chaleur.

M. Joule est parvenu à mesurer, au moyen de procédés thermo-électriques très délicats, les variations de température qui résultent d'une traction longitudinale.

Le fer, l'acier, la fonte, le cuivre, le plomb, la gutta-percha, les bois de pin et de laurier se refroidissent par l'effet d'une traction longitudinale. La valeur du refroidissement observé coïncide très sensiblement avec la valeur calculée d'après la formule de M. W. Thomson.

Le caoutchouc vulcanisé, le bois de laurier imprégné d'eau s'échauffent, au contraire, à la suite d'une traction longitudinale. Cela indique qu'un prisme solide formé par l'un de ces corps doit se contracter, à la suite d'une élévation de température, lorsque le prisme supporte une charge constante dans le sens de sa longueur.

Le caoutchouc vulcanisé a été l'objet d'une étude particulière de la part de M. Joule.

La densité du caoutchouc vulcanisé, prise en déterminant le poids du caoutchouc plongé dans l'eau, diminue à mesure que la température s'élève : le caoutchouc vulcanisé se dilate par la chaleur et possède un coefficient de dilatation supérieur à celui des corps solides, en général. Le même fragment de caoutchouc soumis à une faible traction longitudinale se refroidit à mesure qu'il s'allonge.

Si l'on augmente graduellement la traction opérée sur le caoutchouc vulcanisé, l'effet thermique devient d'abord moins sensible, puis change de sens; soumis à une traction suffisante, le caoutchouc s'échauffe à mesure qu'il s'allonge. Le même fragment de caoutchouc, soumis à cette dernière traction, se contracte lorsque la température s'élève.

Ces résultats sont d'accord avec la théorie précédente.

On voit avec quelle prudence il faut énoncer les résultats relatifs au caoutchouc vulcanisé. Lorsque l'on soumet ce corps à une traction considérable, on doit toujours observer une élévation de température; tandis que pour de faibles tractions le sens du phénomène thermique est renversé. La valeur de la traction exercée sur le caoutchouc vulcanisé a une influence considérable sur les effets thermiques qui résultent des changements de volume de ce corps.

§ 7.

La compression d'un corps sans variation de chaleur peut donc produire, suivant les cas, une élévation ou un abaissement de la température. La théorie permet de déterminer le sens et la grandeur du phénomène thermique dans la compression des liquides et dans la traction des solides : les résultats des expériences sont conformes aux indications de la théorie.

On peut étendre la théorie précédente à un certain nombre de phénomènes qui n'ont pas été soumis jusqu'à présent à l'observation.

Considérons, par exemple, un fil métallique vertical, fixé à sa partie supérieure et tendu par un poids constant. Supposons que l'on imprime au fil une torsion telle, que la limite d'élasticité ne soit pas dépassée : cela arrive, en général, lorsque le moment du couple de torsion ne dépasse pas une certaine valeur limite.

L'angle de torsion du fil est une fonction de la température et du moment de torsion. On peut, dès lors, répéter, à propos du fil soumis à la torsion, ce que l'on a dit à propos du fil soumis à une traction longitudinale : l'angle de torsion remplace ici la longueur du fil dans le cas précédent. Le moment de torsion remplace ici la charge appliquée au fil dans le cas précédent.

On peut donc prévoir qu'une torsion sans variation de chaleur appliquée au fil produira une élévation ou un abaissement de température, selon que l'angle de torsion du fil,

soumis à une torsion constante, diminue ou augmente par la chaleur.

Il en est de même pour la flexion d'une barre encastrée, soit par une de ses extrémités, soit par ses deux extrémités à la fois.

La flèche de flexion est une fonction de la température et de la charge supportée par la barre. Un accroissement donné à cette charge sans variation de chaleur aura donc pour effet de produire l'échauffement ou le refroidissement de la barre, suivant que la flèche de flexion de la barre, sous une charge constante, diminue ou augmente par la chaleur.

Les phénomènes capillaires offrent une autre application des propriétés précédentes.

Concevons un tube de verre capillaire plongé verticalement dans l'eau contenue dans une cuve. Supposons que la surface de l'eau contenue dans la cuve soit soumise à une pression constante, tandis que le liquide soulevé dans le tube de verre est soumis à une pression variable.

La hauteur de l'eau soulevée dans le tube capillaire est alors une fonction de la température et de la pression qui s'exerce au sommet de la colonne liquide.

Un accroissement de cette pression sans variation de chaleur aura donc pour effet de produire une élévation ou un abaissement de température, suivant que la colonne liquide soulevée dans le tube capillaire, soumise à une pression constante, s'élève ou s'abaisse par l'effet de la chaleur.

Dans le cas de l'eau renfermée dans un tube de verre, on sait que l'ascension du liquide diminue par l'effet de la chaleur. Un accroissement de pression sans variation de chaleur aura donc pour effet de refroidir le liquide; une diminution

de pression sans variation de chaleur produirait l'effet opposé, une élévation de température du liquide.

Une extension donnée à la théorie précédente permet de prévoir les effets thermiques qui accompagnent la torsion ou la flexion des fils métalliques, l'ascension des liquides dans les phénomènes capillaires. Jusqu'à présent, ces effets thermiques n'ont pas été soumis à l'observation.

CHAPITRE XI.

VAPORISATION.

Chaleur de vaporisation. — Application du théorème de Carnot à la vaporisation. — Densité de la vapeur d'eau saturée. — Chaleur externe et chaleur interne de vaporisation. — Relation entre les tensions de vapeur des liquides.

§ 1.

Lorsqu'un liquide bout sous une pression déterminée, la température du liquide reste constante pendant la durée de l'ébullition : la détermination de l'un des points fixes du thermomètre repose sur cette propriété. La source de chaleur, qui provoque l'ébullition du liquide, fournit de la chaleur pendant la durée de l'ébullition. Cette chaleur n'est pas accusée par le thermomètre : on exprimait, autrefois, ce fait, en disant que la chaleur fournie par la source était de la *chaleur latente*.

On s'était habitué à penser que la chaleur absorbée par un corps devait toujours se manifester par une élévation de température du corps : l'existence d'une température constante pendant la durée d'un changement d'état, tel que la vaporisa-

tion, semblait difficilement conciliable avec l'ensemble des phénomènes physiques où il n'existe pas de changement d'état physique. On ne voyait pas où avait pu passer la chaleur fournie par la source pendant l'ébullition du liquide : on l'appelait *chaleur latente*.

La notion de température est distincte de la notion de quantité de chaleur. On sait aujourd'hui que les transformations isothermiques, effectuées sans changement d'état physique, peuvent absorber ou dégager de la chaleur : l'expansion d'un gaz, à température constante par exemple, absorbe de la chaleur. On sait aujourd'hui que des transformations peuvent s'effectuer sans que les corps soumis à la transformation reçoivent de chaleur des corps environnants ou cèdent de chaleur aux corps environnants : un gaz s'échauffe par l'effet d'une compression adiabatique et se refroidit par l'effet d'une détente adiabatique. On vient de voir que les liquides et les solides donnent lieu à des phénomènes analogues, mais plus complexes.

La quantité de chaleur absorbée par un corps dans une transformation isothermique, sans changement d'état physique, se compose de deux parties : la chaleur consommée par le travail externe et l'accroissement de la chaleur interne. Il en est de même lorsque la transformation isothermique a lieu avec changement d'état physique, tel que la vaporisation.

Sans qu'il soit nécessaire de définir le mouvement qui constitue la chaleur ou la nature du travail intérieur, on sait que la variation de la chaleur interne dépend uniquement de l'état initial et de l'état final, lorsque le corps est en équilibre au commencement et à la fin d'une transformation. La chaleur consommée en travail externe dépend, au contraire, du trajet accompli par le corps.

Un liquide peut se vaporiser, comme cela a lieu dans l'é-

bullition sous pression constante, en produisant de la vapeur saturée : la pression de la vapeur saturée est alors égale à la pression constante sous laquelle a lieu l'ébullition. Un liquide peut se vaporiser en produisant des vapeurs non saturées : l'évaporation à l'air libre en offre un exemple.

Si l'on veut donner un sens précis à la quantité de chaleur absorbée par un liquide pour se vaporiser, il est donc nécessaire de préciser les circonstances dans lesquelles s'opère la vaporisation. Il ne suffit pas de supposer que le liquide, à une température donnée, soit finalement transformé en vapeur saturée à la même température : cela suffirait pour fixer la variation de la chaleur interne, mais la chaleur consommée en travail externe resterait indéterminée. Il faut fixer, en outre, les conditions dans lesquelles s'effectue la transformation du liquide en vapeur saturée.

Nous supposerons que la vaporisation s'effectue à une température constante sous une pression constamment égale à la tension de la vapeur saturée à cette même température. On appelle *chaleur de vaporisation* d'un liquide à une certaine température la quantité de chaleur absorbée par 1 kilogramme du liquide pour se vaporiser, à cette température, sous une pression constamment égale à la tension de la vapeur saturée à cette même température.

La vaporisation, dans ces conditions particulières, est un phénomène réversible : une vapeur saturée peut se liquéfier à la température de la saturation, sous une pression constamment égale à la pression de la vapeur saturée. Un kilogramme de vapeur, en se condensant dans ces conditions, abandonne une quantité de chaleur exactement égale à la chaleur de vaporisation du liquide à la température considérée.

La mesure de la chaleur de vaporisation d'un liquide paraît une chose fort simple. On amène une vapeur saturée dans un calorimètre; la vapeur se condense; on mesure la quantité de

chaleur gagnée par le calorimètre. Ce genre d'expériences ne peut avoir, toutefois, de valeur que si la condensation de la vapeur s'est opérée sous une pression égale à la pression de la vapeur saturée.

§ 2.

Regnault s'est attaché particulièrement à remplir cette condition nécessaire dans ses recherches sur la chaleur de vaporisation des liquides.

M. Zeuner, dans son *Traité de la Théorie mécanique de la chaleur avec ses applications aux machines,* à propos de la théorie des vapeurs saturées, s'exprime ainsi, au sujet des expériences de Regnault (¹).

« Les expériences de Regnault, qui se rapportent à la question actuelle, ne seraient pour nous d'aucune utilité au point de vue de la théorie mécanique de la chaleur, si nous ne savions pas dans quelles circonstances ont été faites ces expériences.

» Mais ces expériences ont été conduites et décrites de telle manière, qu'il nous est possible de suivre la marche des changements, et c'est pour cela que les indications de Regnault ont la plus grande importance pour le but que nous nous proposons d'atteindre; elles forment, avec quelques autres recherches du même auteur, la base principale de ce qui va suivre. »

Avant les recherches de Regnault, on avait mesuré surtout

(¹) *Théorie mécanique de la chaleur,* p. 253.

la chaleur de vaporisation de l'eau sous la pression de l'atmosphère. La plus grande incertitude régnait au sujet des pressions supérieures à celle de l'atmosphère.

Les mécaniciens, pour la plupart, admettaient, sous le nom de *loi de Watt,* que la quantité de chaleur nécessaire pour élever l'eau de zéro à une température quelconque et pour la vaporiser ensuite à cette température a une valeur constante indépendante de la température. Southern avait admis, d'après ses expériences, que la chaleur de vaporisation de l'eau a une valeur constante, indépendante de la température. La loi de Southern était ainsi très différente de la loi de Watt.

Les expériences de Regnault ont levé tous les doutes. Ces expériences s'étendent entre zéro et 200 degrés; les pressions de la vapeur d'eau, évaluées en colonne de mercure, sont comprises entre $4^{mm},6$ et 11688^{mm}: cette dernière pression correspond à $15^{atm},4$ environ.

Regnault appelle *chaleur totale de la vapeur saturée,* à une certaine température, la quantité de chaleur nécessaire pour élever 1 kilogramme d'eau liquide de zéro à cette température, et pour vaporiser ensuite l'eau à cette température sous une pression constamment égale à la pression de la vapeur saturée.

D'après Regnault, la chaleur totale de la vapeur d'eau saturée entre zéro et 200 degrés est une fonction linéaire de la température; la chaleur totale de vaporisation de l'eau à zéro a pour valeur 606,5; la chaleur totale de vaporisation éprouve un accroissement égal à 0,305 pour chaque accroissement de température égal à 1 degré.

La chaleur totale de la vapeur d'eau saturée à une certaine température est, par définition, la somme de deux autres quantités : la quantité de chaleur nécessaire pour élever 1 kilogramme d'eau liquide de zéro à la température considérée et la chaleur de vaporisation de l'eau.

Regnault a déterminé, par des expériences spéciales, la quantité de chaleur nécessaire pour élever 1 kilogramme d'eau liquide de zéro à une température quelconque. Il a représenté les résultats de ses expériences par une formule parabolique : la quantité de chaleur absorbée par l'eau est une fonction du second degré de la température.

En introduisant cette expression dans la formule qui représente la chaleur totale de la vapeur saturée en fonction de la température, la chaleur de vaporisation de l'eau est exprimée en fonction de la température par une formule parabolique.

La chaleur de vaporisation de l'eau diminue à mesure que la température s'élève.

A zéro, la chaleur de vaporisation est égale à la chaleur totale de vaporisation 606,5. A 100 degrés, la chaleur de vaporisation de l'eau est égale à 536,5. A 200 degrés, la chaleur de vaporisation de l'eau est égale à 464,3.

Regnault a étendu ses recherches à plusieurs liquides, et il a donné des formules paraboliques qui expriment les chaleurs de vaporisation en fonction de la température pour divers liquides : l'éther, l'acétone, le chloroforme, le chlorure de carbone, le sulfure de carbone.

Les expériences calorimétriques qui permettent de mesurer la chaleur de vaporisation offrent une difficulté particulière. La vapeur qui s'échappe d'une chaudière, contenant de l'eau en ébullition, entraîne, en général, une certaine quantité d'eau à l'état de poussière. Si l'on compte l'eau ainsi entraînée comme vapeur, on s'expose à des erreurs graves dans l'évaluation de la chaleur de vaporisation.

Regnault évitait cette cause d'erreur en puisant la vapeur par un serpentin plongé dans l'eau de la chaudière et s'ouvrant sous le dôme de la chaudière; la vapeur traverse le ser-

pentin plongé dans l'eau avant de se rendre au calorimètre; la vapeur arrive *sèche* au calorimètre.

Dans les machines à vapeur, la vapeur entraîne toujours une certaine quantité d'eau à l'état de poussière; la proportion d'eau entraînée s'estime au moyen d'expériences calorimétriques. Il suffit d'exprimer que la chaleur gagnée par le calorimètre est la somme de deux quantités de chaleur : d'une part, la chaleur abandonnée par la vapeur en se condensant, et par l'eau liquide en passant de la température de la vapeur à la température du calorimètre; d'autre part, la chaleur abandonnée par l'eau entraînée en passant de la température de la vapeur à la température du calorimètre. On mesure le poids total de l'eau condensée dans le calorimètre; on connaît la chaleur de vaporisation et la chaleur spécifique de l'eau : on a ainsi les éléments nécessaires pour apprécier la proportion d'eau entraînée à l'état de poussière par la vapeur.

§ 3.

Le théorème de Carnot s'applique à la vaporisation. M. Clausius a déduit du théorème de Carnot une formule analogue à l'expression de la chaleur de dilatation, donnée par M. W. Thomson (1).

La chaleur de vaporisation d'un liquide est liée, par la formule de M. Clausius, à la température d'ébullition du liquide, aux volumes spécifiques de la vapeur saturée et du liquide,

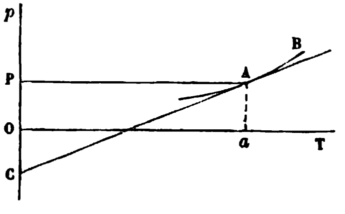
(1) *Théorie mécanique de la chaleur*, t. I, p. 63; 1850.

et à la loi qui exprime la tension de la vapeur saturée en fonction de la température.

La formule de M. Clausius peut se représenter par un tracé graphique, analogue à celui qui a servi à représenter la formule de M. W. Thomson relative à la chaleur de dilatation. Il suffit de remplacer la courbe de dilatation sous volume constant par la courbe des tensions de la vapeur.

Prenons pour abscisses les températures absolues, pour ordonnées les pressions de la vapeur saturée; la courbe AB (*fig.* 37) représente la relation qui existe entre la tension de

Fig. 37.



la vapeur saturée et la température absolue : cette courbe est la courbe des tensions de vapeur du liquide.

Le point A de la courbe correspond à une température absolue Oa; l'ordonnée Aa est la tension de la vapeur saturée à cette température. Menons par le point A la tangente à la courbe, qui coupe l'axe des pressions au point C; menons par le point A la parallèle AP à l'axe des températures.

La chaleur de vaporisation, rapportée à l'unité de volume de la vapeur saturée, est égale au produit de l'équivalent calorifique du travail par la longueur PC, si l'on néglige le volume du liquide devant celui de la vapeur.

La chaleur de vaporisation ou la quantité de chaleur absorbée par 1 kilogramme du corps s'obtient en multipliant le volume spécifique de la vapeur par la chaleur de vaporisation

rapportée à l'unité de volume : on néglige également le volume du liquide devant celui de la vapeur.

Regnault a mesuré les tensions des vapeurs saturées à différentes températures; il a représenté les résultats de ses expériences par des formules qui ont servi à calculer les Tables des tensions des vapeurs saturées aux différentes températures.

Les chaleurs de vaporisation sont exprimées en fonction de la température par la formule de Regnault.

Le théorème de Carnot permet donc de calculer, aux différentes températures, la différence qui existe entre le volume spécifique de la vapeur saturée et le volume spécifique du liquide. Le volume spécifique de la vapeur saturée à une certaine température est le nombre de mètres cubes occupés par 1 kilogramme de vapeur saturée à cette température. Le volume spécifique du liquide est le nombre de mètres cubes occupés par 1 kilogramme du liquide à cette température, sous une pression égale à la pression de la vapeur saturée.

A zéro, la différence des volumes spécifiques de la vapeur d'eau et de l'eau liquide est égale à $210^{mc},66$. A 100 degrés, la différence correspondante est égale à $1^{mc},6496$. A 200 degrés, la différence est égale à $0^{mc},1257$.

On peut négliger, dans ces limites de température, le volume du liquide devant le volume de la vapeur, et l'on peut prendre les différences entre les deux volumes spécifiques comme volumes spécifiques de la vapeur saturée.

Connaissant les volumes spécifiques de la vapeur saturée aux différentes températures, il est facile de calculer les densités de la vapeur saturée par rapport à l'air.

On appelle, en général, densité d'une vapeur par rapport à l'air le rapport du poids de la vapeur au poids d'un égal vo-

très bien avec les densités calculées d'après la formule de M. Clausius, déduite du théorème de Carnot.

Anciennement, lorsqu'il s'agissait de calculer le poids d'un certain volume de vapeur, dans n'importe quelles conditions, on prenait invariablement pour densité de la vapeur d'eau le nombre 0,622.

Regnault a mesuré la densité de la vapeur dans deux séries d'expériences.

A 100 degrés, sous des pressions qui ont varié entre 161 et 378 millimètres de mercure, Regnault a trouvé, pour la densité de la vapeur d'eau, le nombre 0,622. A cette température la pression de la vapeur d'eau saturée est égale à 760 millimètres. Regnault a remarqué que la densité de la vapeur d'eau devient notablement plus forte, à mesure que la pression se rapproche de 760 millimètres.

Entre 30 et 35 degrés, lorsque la pression de la vapeur ne dépasse pas 0,8 de la pression de la vapeur saturée à la même température, Regnault a trouvé pour la densité de la vapeur d'eau le même nombre 0,622. Il a remarqué également que la densité de la vapeur d'eau augmente notablement à mesure que l'on se rapproche de la saturation.

MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost ont trouvé, pour la densité de la vapeur d'eau à la température d'ébullition du mercure, le même nombre 0,622. Ce nombre se rapporte à une détermination faite sous la pression de l'atmosphère, à une très grande distance de la saturation.

Le nombre 0,622 représente la densité de la vapeur d'eau non saturée dans certaines conditions, ou la densité de la vapeur d'eau saturée dans les basses températures. Ce nombre ne saurait convenir pour la densité de la vapeur saturée dans les températures élevées; il conduirait dans la pratique à des

erreurs considérables dans l'évaluation du poids spécifique des vapeurs saturées.

Ainsi, à la température de 100 degrés, le poids de 1 mètre cube de vapeur saturée, calculé d'après la densité 0,622, est égal à 0kg,5892. Le poids du même volume de vapeur saturée, calculé d'après la formule de M. Clausius, est égal à 0kg,6059.

A la température de 180°,31, où la pression de la vapeur est égale à 10 atmosphères, la différence est beaucoup plus considérable. En admettant pour la densité de la vapeur d'eau 0,622, le poids de 1 mètre cube de vapeur saturée est égal à 4kg,8479; le poids du même volume de vapeur, d'après la formule de M. Clausius, est égal à 5kg,2703.

Il est donc nécessaire aujourd'hui, dans l'étude des machines à vapeur, de tenir compte des valeurs croissantes que prend la densité de la vapeur d'eau saturée, à mesure que la température s'élève.

§ 4.

La chaleur de vaporisation se compose de deux parties : la chaleur consommée en travail externe et la variation de la chaleur interne.

Le travail externe effectué dans la formation d'une vapeur saturée est égal au produit de la pression de la vapeur par la différence des volumes spécifiques de la vapeur et du liquide. Cette différence se calcule d'après le théorème de Carnot; il est donc facile de calculer la chaleur consommée en travail externe pendant la vaporisation, lorsque la vaporisation s'ac-

complit à une température constante, sous une pression constamment égale à la pression correspondante de la vapeur saturée.

La quantité de chaleur ainsi consommée en travail externe est appelée, par M. Zeuner, la *chaleur externe de vaporisation*. La variation de la chaleur interne est appelée, par M. Zeuner, la *chaleur interne de vaporisation*.

La chaleur externe de vaporisation de l'eau augmente à mesure que la température s'élève.

Ainsi, à zéro, la chaleur externe de vaporisation est égale à 31,071. A 100 degrés, la chaleur externe de vaporisation est égale à 40,205. A 200 degrés, elle est égale à 47,133.

La chaleur interne de vaporisation de l'eau diminue à mesure que la température s'élève.

A zéro, la chaleur interne de vaporisation est égale à 575,43. A 100 degrés, la chaleur interne de vaporisation est égale à 496,29. A 200 degrés, elle est égale à 417,17.

La chaleur interne de vaporisation de l'eau décroît d'une quantité à peu près constante, un peu inférieure à 0,8 pour chaque élévation de température d'un degré.

L'Ouvrage de M. Zeuner renferme des Tables très étendues qui donnent, pour l'eau et divers liquides, tous les résultats déduits de la formule de M. Clausius. Les nombres cités dans ce Chapitre sont empruntés à ces Tables, d'un usage extrêmement commode dans toutes les questions relatives à la théorie des vapeurs.

§ 5.

La chaleur de vaporisation d'un liquide est liée, d'après le théorème de Carnot, à la relation qui existe, pour chaque

liquide, entre la tension de la vapeur saturée et la température.

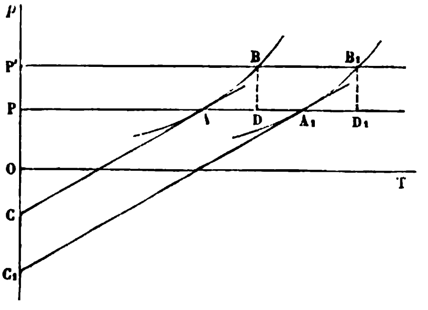
Si l'on construit pour chaque liquide une courbe ayant pour abscisses les températures, pour ordonnées les tensions des vapeurs saturées, les courbes de tensions de vapeur des différents liquides présentent, en général, une même allure.

On a cherché à établir des relations entre ces différentes courbes. Nous allons examiner ces relations et les conséquences qui en résultent relativement aux chaleurs de vaporisation des divers liquides.

Dalton a indiqué une relation entre les courbes de tensions de vapeurs des différents liquides.

Si l'on appelle *températures correspondantes* des tempéra-

Fig. 38.



tures telles que les tensions des vapeurs émises par deux liquides aient la même valeur, la loi de Dalton est la suivante :

La différence entre les températures correspondantes pour deux liquides quelconques est indépendante de la pression sous laquelle s'opère l'ébullition.

Les courbes de tensions de vapeur, pour deux liquides différents, sont représentées par les courbes AB et A_1B_1 de la *fig.* 38.

Prenons une ordonnée OP; menons par le point P une parallèle à l'axe des températures. Cette parallèle coupe les courbes en des points A et A_1; les longueurs PA et PA_1 représentent les températures absolues d'ébullition des deux liquides sous une pression égale à OP : ces températures sont correspondantes.

De même une autre parallèle à l'axe des températures menée par un point P' coupe les courbes aux points B et B_1 : les longueurs P'B et $P'B_1$ sont les deux températures absolues correspondantes pour une pression égale à OP'.

La loi de Dalton consiste en ceci : les différences des températures correspondantes AA_1, BB_1 ont une valeur constante indépendante de la pression. En d'autres termes, la courbe A_1B_1 est la courbe AB transportée parallèlement à l'axe des températures d'une longueur constante AA_1 ou BB_1, égale à la différence des températures correspondantes.

Les ordonnées des points B et B_1 coupent la ligne PA en des points D et D_1, situés à des distances AD et A_1D_1 égales entre elles. La loi de Dalton peut encore s'énoncer ainsi :

La différence entre les températures d'ébullition d'un liquide sous deux pressions déterminées est une quantité constante pour tous les liquides.

Les expériences de Regnault ne confirment pas la loi de Dalton. Il suffit d'extraire, à l'exemple de M. Clausius, des recherches de Regnault les températures d'ébullition sous la pression de l'atmosphère et sous la pression de 5 atmosphères de divers liquides : l'acide sulfureux, l'éther, le sulfure de carbone, l'alcool, l'eau, le mercure et le soufre. On reconnaît que la différence entre les températures d'ébullition d'un même liquide est d'autant plus grande que le liquide est moins volatil.

La loi de Dalton n'est pas générale; elle peut cependant s'appliquer, avec une approximation suffisante, à des liquides de volatilités peu différentes. Ainsi, M. Landolt a reconnu que la loi de Dalton s'applique aux vapeurs émises par les acides de la série grasse : l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique, l'acide valérique, dont les points d'ébullition sous la pression de l'atmosphère sont compris entre 100 degrés et 174°,5.

La loi de Dalton, de même que la loi de Dulong et Petit relative aux chaleurs spécifiques, n'est pas une loi générale; elle ne s'applique que dans certains cas particuliers. Il peut être alors utile d'examiner les conséquences de la loi de Dalton.

M. Hermann Kopp a signalé une relation entre les points d'ébullition des liquides organiques appartenant à une même série :

En général, *pour une même différence dans les formules chimiques des combinaisons homologues, la température d'ébullition, sous la pression de l'atmosphère, s'élève d'un même nombre de degrés.*

Cette loi se vérifie pour un grand nombre d'alcools, d'acides, d'éthers.

Lorsque les formules chimiques des combinaisons homologues varient en progression arithmétique, les températures correspondantes sous la pression de l'atmosphère varient en progression arithmétique. Cette loi ne doit pas être particulière à la pression atmosphérique; elle doit s'étendre à d'autres pressions; mais alors se pose cette question : la variation de la progression arithmétique dépend-elle de la pression?

Lorsque des liquides, appartenant à une même série chimique, suivent la loi de Dalton, les courbes de tensions de va-

peur de ces liquides sont des courbes parallèles : la différence entre les températures correspondantes, pour deux liquides de la série, est indépendante de la pression. La raison de la progression arithmétique, qui représente les températures correspondantes pour une même série, est alors indépendante de la pression.

Lorsque la loi de Dalton est applicable, il en résulte une conséquence relative aux chaleurs de vaporisation.

Les tangentes AC et A_1C_1 aux deux courbes aux points A et A_1 sont parallèles. Les chaleurs de vaporisation rapportées à l'unité de volume de chaque vapeur sont proportionnelles aux longueurs CP et C_1P : ces longueurs sont elles-mêmes proportionnelles à PA et à PA_1, c'est-à-dire aux températures absolues correspondantes.

Par suite, les chaleurs de vaporisation, rapportées à l'unité de volume de chaque vapeur, sont proportionnelles aux températures absolues correspondantes, c'est-à-dire aux températures d'ébullition des liquides comptées à partir du zéro absolu.

M. Groshans a proposé de remplacer la loi de Dalton par la loi suivante :

Le rapport des températures absolues correspondantes pour deux liquides quelconques est indépendant de la pression sous laquelle s'opère l'ébullition.

Les courbes de tensions de vapeur de deux liquides sont représentées par les courbes AB, A_1B_1 de la *fig.* 39, où l'on a pris pour origine le zéro absolu.

Une parallèle à l'axe des températures coupe les deux courbes aux points A et A_1; les longueurs PA et PA_1 représentent les températures absolues correspondantes des deux

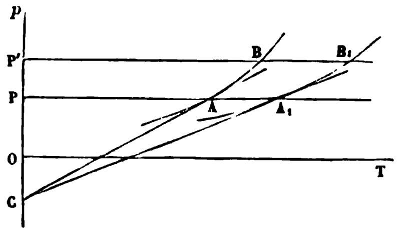
liquides ou les températures absolues d'ébullition sous la pression commune OP.

La loi de M. Groshans consiste en ceci : le rapport des longueurs PA_1 et PA est indépendant de la pression. En d'autres termes, l'une des courbes A_1B_1 dérive de l'autre courbe AB par une déformation opérée parallèlement à l'axe des températures, de telle sorte que les abscisses conservent un rapport constant, tandis que les ordonnées ne varient pas.

Cette loi, comme la loi de Dalton, peut convenir dans certains cas particuliers : elle donne lieu alors à des conséquences analogues aux précédentes.

Si l'on mène par un point P' de l'axe des pressions une pa-

Fig. 39.



rallèle à l'axe des températures, cette droite coupe les courbes aux points B et B_1; les longueurs P'B et $P'B_1$ représentent les températures absolues correspondantes sous la pression OP'.

D'après le mode de déformation qui permet de passer d'une courbe à l'autre, les cordes AB et A_1B_1 prolongées se coupent en un même point de l'axe des pressions; la position de ce point dépend uniquement des pressions OP et OP'; elle est indépendante de la nature des liquides. Le rapport des longueurs AA_1 et BB_1 dépend uniquement des pressions OP et OP'; il est indépendant de la nature des liquides.

D'après cela, lorsque dans une série de corps homologues

les températures d'ébullition sous une même pression croissent en progression arithmétique, d'après la loi de M. H. Kopp, les températures d'ébullition sous une autre pression croissent également en progression arithmétique; la raison de la progression est une fonction de la pression, commune à tous les liquides de la même série.

D'après le mode de déformation qui permet de passer d'une courbe à l'autre, les tangentes aux deux courbes en des points A et A_1, situés sur une même parallèle à l'axe des températures, se coupent en un même point C de l'axe des pressions. La longueur PC représente la chaleur de vaporisation, rapportée à l'unité de volume de chacune des vapeurs.

On arrive ainsi à cette conséquence signalée par M. Clausius [1]. Lorsque des liquides suivent la loi de M. Groshans, la chaleur de vaporisation, rapportée à l'unité de volume de la vapeur, est indépendante de la nature du liquide et dépend uniquement de la pression de la vapeur saturée.

Les deux lois précédentes ont un caractère commun : elles correspondent à des relations linéaires, de formes particulières, entre les températures correspondantes. Si l'on suppose, d'une manière plus générale, qu'il existe une relation linéaire entre les températures correspondantes, sans préciser la forme de cette relation linéaire, les deux courbes de tensions de vapeur sont liées par une relation analogue à la précédente.

Si l'on prend pour origine, non plus le zéro absolu, mais une température absolue θ convenablement choisie, une des courbes A_1B_1 dérive encore de la courbe AB par une déformation opérée parallèlement à l'axe des températures, de ma-

---

(1) *Théorie mécanique de la chaleur*, t. I, p. 123; 1851.

nière que les abscisses conservent un rapport constant, tandis que les ordonnées restent invariables.

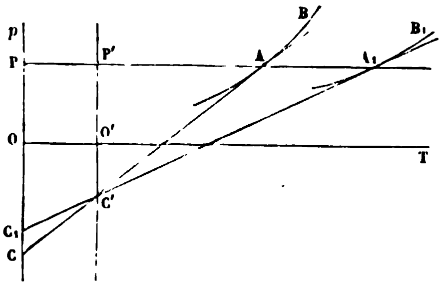
Soit O′ la nouvelle origine convenablement choisie, située à une distance OO′ de la première origine égale à θ; le rapport des abscisses $P'A_1$ et $P'A$ est constant pour les deux courbes : ce rapport est indépendant de la pression de la vapeur saturée.

Il n'y a rien à changer relativement aux lois de M. Kopp. La raison de la progression arithmétique qui représente les températures correspondantes dans une série de corps homologues, satisfaisant à la loi de M. Kopp, est une quantité variable avec la pression sous laquelle se produit l'ébullition.

La conséquence relative aux chaleurs de vaporisation rapportées à l'unité de volume n'est plus la même que dans le cas précédent.

Les tangentes aux points A et A_1 (*fig.* 40) des deux courbes

Fig. 40.



se coupent au point C′ du nouvel axe des pressions. Les chaleurs de vaporisation, rapportées à l'unité de volume de chaque vapeur, sont représentées par des longueurs PC et PC_1. On voit aisément sur la figure que ces longueurs PC et PC_1 sont respectivement proportionnelles aux quotients ob-

tenus, d'une part en divisant la température absolue AP du point A par la température AP′ de ce point rapportée à la nouvelle origine, d'autre part, en divisant la température absolue A_1P du point A_1 par la température A_1P' de ce point rapportée à la nouvelle origine.

Ainsi, lorsqu'il existe, pour deux liquides différents, une relation linéaire entre les températures d'ébullition correspondantes, le théorème de Carnot établit une relation simple entre les chaleurs de vaporisation des deux liquides, rapportées à l'unité de volume de chaque vapeur, sous une même pression.

CHAPITRE XII.

CHALEURS SPÉCIFIQUES DES VAPEURS.

Chaleurs spécifiques des vapeurs sous pression constante et sous volume constant. — Chaleurs spécifiques des vapeurs saturées. — Température d'inversion. — Transformations adiabatiques des vapeurs saturées sèches ou en contact avec le liquide. — Transformations adiabatiques des mélanges de gaz et de vapeurs saturées.

§ 1.

Les vapeurs non saturées ou surchauffées ne diffèrent pas des gaz par l'ensemble de leurs propriétés.

L'étude des vapeurs et des gaz est une étude moderne. On a vu, pendant bien longtemps, l'eau à l'état liquide et à l'état solide, sans se préoccuper des propriétés de la vapeur d'eau. On a brûlé du bois pendant bien longtemps sans que l'on ait songé à isoler le gaz qui se dégage pendant la combustion.

C'est seulement vers la fin du XVI^e siècle que l'on a établi une distinction entre l'acide carbonique et l'air respirable; la nature et la composition de l'acide carbonique ont été fixées par Lavoisier : il n'était pas question de liquéfier le gaz acide

carbonique. En 1823, Faraday montra que ce gaz peut être liquéfié à zéro, sous la pression de 38 atmosphères. L'acide carbonique à zéro sous la pression de 38 atmosphères est la vapeur saturée émise par l'acide carbonique liquide; à zéro, sous la pression de l'atmosphère, l'acide carbonique est une vapeur non saturée ou surchauffée.

On a conservé l'habitude de dire le gaz acide carbonique, la vapeur d'eau, sans qu'il soit possible d'établir une distinction entre les gaz et les vapeurs non saturées ou surchauffées.

L'étude d'une vapeur surchauffée a le même programme que l'étude des gaz : elle comprend la mesure de la compressibilité, la mesure des dilatations sous pression constante et sous volume constant, la mesure des chaleurs spécifiques sous pression constante et sous volume constant.

L'étude expérimentale des vapeurs surchauffées est encore très peu avancée. A défaut d'expériences directes, on traite ordinairement les vapeurs surchauffées comme des gaz : on leur applique la loi de Mariotte, on leur applique le coefficient de dilatation de l'air. C'est une première approximation qui peut devenir insuffisante dans beaucoup de cas.

§ 2.

Regnault a mesuré les chaleurs spécifiques d'un certain nombre de vapeurs surchauffées sous la pression constante de l'atmosphère.

La vapeur surchauffée dans un serpentin, plongé dans un bain à température suffisamment élevée, se refroidit dans un calorimètre à une basse température : dans ce trajet la vapeur

supporte la pression constante de l'atmosphère. Lorsque la vapeur n'éprouve pas de condensation à la température du calorimètre, l'expérience ne diffère en rien de l'expérience qui sert à mesurer la chaleur spécifique des gaz sous pression constante. Il n'en est plus de même lorsque la vapeur se condense à la température du calorimètre : la chaleur gagnée par le calorimètre provient alors de la chaleur abandonnée par la vapeur en se refroidissant, de la chaleur abandonnée par la condensation de la vapeur et, enfin, de la chaleur abandonnée par le liquide condensé en se refroidissant dans le calorimètre.

Regnault faisait deux expériences successives. Dans la première expérience, la température du serpentin, que traverse la vapeur avant de se rendre au calorimètre, excède d'un petit nombre de degrés la température d'ébullition sous la pression de l'atmosphère. Dans la seconde expérience, au contraire, le serpentin est porté à une température beaucoup plus élevée. La différence entre les deux quantités de chaleur reçues par le calorimètre est la chaleur perdue par la vapeur en se refroidissant d'un nombre de degrés égal à la différence des températures du serpentin dans les deux expériences.

Regnault a mesuré ainsi la chaleur spécifique de la vapeur d'eau sous la pression de l'atmosphère, entre 120 et 220 degrés; il a trouvé le nombre 0,48051. Il a mesuré de même les chaleurs spécifiques des vapeurs d'éther, d'acétone, de chloroforme et de sulfure de carbone.

Regnault, en faisant varier dans ses expériences les limites de températures entre lesquelles la chaleur spécifique de la vapeur est mesurée, n'a pu reconnaître aucune influence de la température sur la valeur des chaleurs spécifiques des vapeurs. D'après cela, on peut considérer la chaleur spécifique de la vapeur d'eau sous la pression de l'atmosphère, dans le voisinage de 100 degrés, comme étant très voisine de 0,48051.

La chaleur spécifique des vapeurs sous volume constant n'a pas été mesurée jusqu'ici d'une manière directe. La chaleur spécifique d'une vapeur sous volume constant est liée à la chaleur spécifique de la vapeur sous pression constante par une relation générale, conséquence du théorème de Carnot. Cette relation, dont il a été question dans un Chapitre précédent (p. 195), s'applique à toute espèce de corps; mais, pour que l'on puisse tirer un parti utile de cette relation, il faut que l'expérience fasse connaître la dilatation de la vapeur sous pression constante et sous volume constant, ou la compressibilité de la vapeur à température constante.

Les expériences de M. Hirn fournissent les éléments nécessaires au calcul, pour la vapeur d'eau à 200 degrés sous la pression de l'atmosphère.

Les expériences de M. Hirn, d'un côté, donnent les volumes spécifiques de la vapeur d'eau sous la pression de l'atmosphère, entre 118°,5 et 246°,5. A 200 degrés, le volume spécifique de la vapeur est $2^{mc},08$; à 246°,5, le volume spécifique de la vapeur est $2^{mc},289$. Dans cet intervalle de température, la dilatation moyenne de la vapeur pour 1 degré de température est 0,00449.

Les expériences de M. Hirn, d'un autre côté, donnent les volumes occupés par la vapeur d'eau à la température de 200 degrés, sous des pressions comprises entre la pression atmosphérique et la pression de 5 atmosphères. Si l'on fait les produits des volumes de la vapeur par les pressions correspondantes, on trouve un nombre sensiblement constant : on peut admettre que la vapeur d'eau suit sensiblement la loi de Mariotte, à la température de 200 degrés, sous des pressions voisines de la pression atmosphérique.

On connaît ainsi, d'après les expériences de M. Hirn, la

dilatation de la vapeur sous pression constante et sa compressibilité; le calcul de la chaleur spécifique sous volume constant de la vapeur d'eau à 200 degrés, sous la pression de l'atmosphère, ne présente plus de difficultés. On trouve, comme résultat du calcul, le nombre 0,3691.

Le rapport de la chaleur spécifique sous pression constante à la chaleur spécifique sous volume constant est égal à 1,30. Ce rapport est le coefficient de détente sans variation de chaleur de la vapeur d'eau à 200 degrés sous la pression de l'atmosphère.

On peut également déduire des expériences de M. Hirn les coefficients de dilatation de la vapeur d'eau, dans ces conditions, soit sous pression constante, soit sous volume constant.

Si l'on considère, par exemple, la dilatation de la vapeur d'eau sous la pression constante de l'atmosphère, on peut toujours représenter la loi de dilatation par une courbe, en prenant pour abscisses les températures, pour ordonnées les pressions. Si l'on admet que la courbe se confonde avec sa tangente dans le voisinage de 200 degrés, on trouve pour coefficient de dilatation sous pression constante de la vapeur d'eau à 200 degrés, sous la pression de l'atmosphère, le nombre 0,00379.

La vapeur d'eau, dans ces conditions particulières, suit la loi de Mariotte. Le coefficient de dilatation de la vapeur sous volume constant est égal au coefficient de dilatation sous pression constante.

§ 3.

Le volume d'un corps dépend, en général, de deux varia-

bles : la température et la pression. On peut faire varier la température et la pression suivant une loi arbitraire : le corps éprouve alors une transformation déterminée suivant la loi arbitraire qui a été choisie.

Il n'en est plus de même dans le cas des vapeurs saturées : la tension de la vapeur saturée est alors une fonction de la température. Si l'on considère une vapeur en contact avec le liquide générateur, la tension de la vapeur est une fonction déterminée de la température : dans les transformations que peut éprouver le système formé par le liquide et par sa vapeur, une partie du liquide peut se vaporiser, une partie de la vapeur peut se condenser.

Parmi les diverses transformations d'une vapeur saturée, il en est une particulièrement intéressante : c'est la transformation que peut éprouver une vapeur saturée, en conservant l'état de saturation.

Considérons, par exemple, 1 kilogramme de vapeur d'eau saturée à 100 degrés : la pression de la vapeur est celle de l'atmosphère, le volume de la vapeur est égal à $1^{mc},65$.

Supposons que l'on élève progressivement la température de cette vapeur jusqu'à 120 degrés, par exemple, de telle sorte que la vapeur reste constamment saturée pendant tout le trajet.

Le volume spécifique de la vapeur saturée diminue quand la température s'élève ou quand la pression augmente. Pour réaliser cette transformation, on peut concevoir la vapeur renfermée dans un cylindre fermé par un piston, sur lequel on exerce une pression croissante, de manière à réduire le volume de la vapeur : la température du cylindre est assujettie à croître de telle façon qu'à chaque instant la température du cylindre ou de la vapeur soit égale à la température d'ébullition de l'eau sous la pression qu'exerce le piston sur la vapeur saturée. Finalement, la vapeur saturée à la tempé-

rature de 120 degrés, exerce une pression d'environ 2 atmosphères et occupe un volume égal à $0^{mc},875$.

Pour effectuer cette transformation, doit-on fournir de la chaleur à la vapeur ou au cylindre qui la renferme? doit-on enlever de la chaleur à la vapeur?

Supposons que la vapeur, pour conserver l'état de saturation entre 100 et 120 degrés, absorbe une certaine quantité de chaleur positive ou négative, peu importe. La vingtième partie de cette quantité de chaleur est appelée *la chaleur spécifique moyenne de la vapeur d'eau saturée* entre 100 et 120 degrés. Au lieu d'élever la température de 100 à 120 degrés, on peut l'élever de 100 à 110 degrés, la chaleur spécifique moyenne de la vapeur saturée, entre ces nouvelles limites, peut avoir une nouvelle valeur. Si l'on suppose que la température finale se rapproche indéfiniment de 100 degrés, la chaleur spécifique moyenne de la vapeur d'eau saturée tend vers une certaine limite, que l'on appelle la *chaleur spécifique de la vapeur saturée* à 100 degrés.

La vapeur, pour conserver l'état de saturation, a pu absorber de la chaleur ou abandonner de la chaleur : la chaleur spécifique de la vapeur saturée peut être positive ou négative, sans que la définition ait besoin d'être modifiée. Pour toute vapeur saturée, prise à une certaine température, il existe une chaleur spécifique de la vapeur saturée à cette température.

La considération de la chaleur spécifique des vapeurs saturées a été introduite dans la Thermodynamique par M. Clausius, en 1850 [1] : cette considération est la clef de toutes les transformations que peuvent éprouver les vapeurs saturées. M. Clausius a donné la solution complète de tous les problèmes relatifs aux changements d'état que peut éprouver un

---

[1] *Théorie mécanique de la chaleur,* t. I, p. 39.

système formé par un liquide et par sa vapeur saturée; mais, avant d'indiquer les résultats, voyons comment on peut obtenir cet élément important : la chaleur spécifique d'une vapeur saturée.

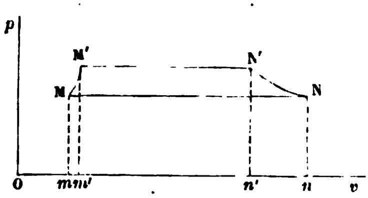
Il ne faut pas songer à une expérience. On ne sait même pas si l'on doit chauffer le cylindre qui renfermerait la vapeur ou si l'on doit le refroidir. Le saurait-on, qu'il ne semble pas possible de réaliser une expérience dans laquelle la vapeur devrait rester à l'état de saturation pendant la durée entière de l'expérience.

Imaginons le cycle d'opérations suivantes :

1° Un liquide se réduit complètement en vapeur saturée à une température déterminée.

Si l'on prend toujours pour abscisses les volumes, pour ordonnées les pressions, le point figuratif occupe, au début, le point M (*fig.* 41). Dans la première opération, le point figu-

Fig. 41.



ratif décrit la droite MN parallèle à l'axe des volumes.

2° La vapeur saturée, maintenue à saturation, est amenée à une température infiniment peu supérieure à la température initiale.

La pression de la vapeur saturée augmente, le volume de la vapeur saturée diminue. Le point figuratif décrit un petit arc de courbe NN'.

3° La vapeur se condense à la nouvelle température sous une pression constamment égale à la pression de la vapeur saturée à cette température.

Le point figuratif décrit la ligne N'M' parallèle à l'axe des volumes.

4° Le liquide est ramené à la température primitive, sous une pression constamment égale à la pression de la vapeur saturée qui correspond à la température du liquide.

Le point figuratif décrit une ligne M'M, qui diffère peu d'une parallèle à l'axe des pressions.

Le cycle est fermé et réversible. D'après l'extension donnée par M. Clausius au théorème de Carnot, la somme des quotients obtenus en divisant la quantité de chaleur absorbée dans chaque transformation élémentaire par la température absolue correspondante doit être nulle.

La chaleur absorbée dans la première opération MN est la chaleur de vaporisation du liquide à la température initiale. La chaleur abandonnée dans la troisième opération N'M' est égale à la chaleur de vaporisation du liquide à une température infiniment voisine de la température initiale.

La chaleur absorbée par la vapeur, maintenue à saturation, dans la seconde opération NN', est le produit de la variation infiniment petite de température par la chaleur spécifique de la vapeur saturée : cette chaleur spécifique est l'inconnue du problème.

Dans la quatrième opération, la chaleur abandonnée par le liquide dans le trajet M'M est égale à la quantité de chaleur absorbée par le liquide en suivant le trajet inverse MM'. Dans ce trajet, le liquide est soumis constamment à une pression égale à la pression de la vapeur saturée; la loi de transformation qu'éprouve le liquide est entièrement déterminée.

A cette transformation correspond une chaleur spécifique

particulière du liquide, que l'on pourrait appeler la ***chaleur spécifique du liquide saturé,*** en exprimant par là que le liquide supporte, à chaque température, une pression égale à la pression de la vapeur saturée à cette même température.

La chaleur spécifique du liquide saturé, si l'on emploie cette expression, est liée, comme l'a montré M. Clausius, à la chaleur spécifique du liquide sous pression constante, à la loi de dilatation du liquide sous pression constante et à la loi suivant laquelle la pression de la vapeur varie avec la température ([1]).

On a tous les éléments du calcul. La chaleur spécifique de l'eau saturée a pour valeur 1,01274 à la température de 100 degrés. A cette température la chaleur spécifique de l'eau, sous la pression de l'atmosphère, d'après les expériences de Regnault, est égale à 1,013. La différence entre les deux chaleurs spécifiques est assez faible pour qu'il n'y ait pas lieu d'en tenir compte.

Le théorème de Carnot, appliqué au cycle MNN'M', permet de calculer la chaleur spécifique d'une vapeur saturée à une certaine température en fonction de la chaleur de vaporisation du liquide.

Les expériences de Regnault donnent, pour divers liquides, d'une part la chaleur de vaporisation en fonction de la température, d'autre part la chaleur spécifique du liquide en fonction de la température. Ces expériences permettent de calculer les chaleurs spécifiques des vapeurs saturées de ces liquides à diverses températures.

La chaleur spécifique de la vapeur d'eau saturée est négative pour toutes les températures comprises entre zéro et

---

([1]) *Théorie mécanique de la chaleur*, t. I, p. 404; 1865.

200 degrés. Lorsque l'on comprime de la vapeur d'eau saturée dans un cylindre, en maintenant la vapeur à l'état de saturation, la température s'élève : pour maintenir l'état de saturation, il faut enlever de la chaleur à la vapeur.

La chaleur spécifique de la vapeur d'eau saturée diminue en valeur absolue lorsque la température s'élève, comme le montre le Tableau suivant :

EAU.

TEMPÉRATURES en degrés centigrades.	CHALEURS SPÉCIFIQUES de la vapeur saturée.
0	—1,916
50	—1,465
100	—1,133
150	—0,879
200	—0,676

La vapeur de sulfure de carbone entre zéro et 45 degrés, la vapeur d'acétone entre zéro et 60 degrés se comportent comme la vapeur d'eau. La chaleur spécifique de chacune de ces vapeurs saturées est négative, et diminue en valeur absolue lorsque la température s'élève.

La chaleur spécifique de la vapeur d'éther saturée est, au contraire, positive; elle augmente, à mesure que la température s'élève, d'après le Tableau suivant :

ÉTHER.

TEMPÉRATURES en degrés centigrades.	CHALEURS SPÉCIFIQUES de la vapeur saturée.
0	+0,116
40	+0,120
80	+0,128
120	+0,133

Il est nécessaire de faire une remarque à propos de ce Tableau. Les expériences de Regnault donnent la chaleur spécifique de l'éther entre zéro et 35 degrés; pour les températures supérieures à 35 degrés, on a supposé que la loi de dilatation de l'éther liquide, établie par Regnault entre zéro et 35 degrés, est applicable aux températures plus élevées.

La vapeur saturée de chloroforme se comporte, aux basses températures, comme la vapeur d'eau, et aux températures élevées comme la vapeur d'éther. La chaleur spécifique de la vapeur saturée de chloroforme augmente à mesure que la température s'élève; négative à zéro, elle devient positive aux températures élevées :

CHLOROFORME.

TEMPÉRATURES en degrés centigrades.	CHALEURS SPÉCIFIQUES de la vapeur saturée.
0	—0,145
40	—0,064
80	—0,030
120	—0,001
160	+0,021

On doit faire ici une remarque analogue à la précédente. Pour les températures supérieures à 60 degrés, on a étendu la loi de dilatation du chloroforme, établie par les expériences de Regnault entre zéro et 60 degrés.

La vapeur de chlorure de carbone se comporte comme la vapeur de chloroforme.

Pour le chloroforme et le chlorure de carbone, il existe une température telle, que la chaleur spécifique de la vapeur saturée de l'un de ces liquides s'annule à cette température, en passant du négatif au positif, à mesure que la température s'élève. Cette température particulière est appelée ***température d'inversion***.

La température d'inversion du chloroforme est un peu supérieure à 120 degrés.

§ 4.

Lorsqu'une vapeur saturée est en contact avec son liquide, une transformation élémentaire est, en général, accompagnée d'un changement d'état physique : une partie du liquide peut se vaporiser ou bien une partie de la vapeur peut se condenser. Si l'on suppose, d'une manière générale, qu'il y ait vaporisation d'une certaine quantité de liquide, le poids du liquide vaporisé est compté négativement lorsqu'il y a condensation de la vapeur, au lieu d'une vaporisation du liquide.

La quantité de chaleur absorbée par le système du liquide et de sa vapeur saturée, qui éprouve une transformation élémentaire, se compose de trois parties : la chaleur absorbée par le liquide qui se vaporise, la chaleur absorbée par la va-

peur maintenue à l'état de saturation, la chaleur absorbée par le liquide maintenu à l'état de saturation.

Lorsque le système éprouve une transformation sans variation de chaleur, la somme des trois quantités de chaleur est nulle. Le poids du liquide vaporisé ou le poids de la vapeur condensée dans une transformation adiabatique élémentaire dépend des proportions respectives du liquide et de sa vapeur à l'origine de la transformation.

Le cas le plus simple est celui où le poids du liquide en contact avec la vapeur saturée est nul au commencement de la transformation adiabatique; on dit alors que la vapeur saturée est *sèche*. Nous examinerons, tout d'abord, les phénomènes qui accompagnent soit la compression, soit la détente sans variation de chaleur d'une vapeur saturée primitivement sèche.

La nature des phénomènes dépend alors uniquement du signe de la chaleur spécifique de la vapeur saturée.

Il y a trois cas à distinguer, suivant que la chaleur spécifique de la vapeur saturée est négative, positive ou nulle.

1° *La chaleur spécifique de la vapeur saturée est négative.* — C'est le cas de la vapeur d'eau, de la vapeur d'acétone, de la vapeur de sulfure de carbone.

Ces vapeurs saturées et sèches se condensent par une détente sans variation de chaleur et se surchauffent par une compression sans variation de chaleur. Ces conséquences de la théorie sont confirmées par l'observation. L'expérience se fait, soit en détendant brusquement, soit en comprimant brusquement la vapeur saturée sèche contenue dans un cylindre fermé par des glaces. La détente de la vapeur est accompagnée de la formation d'un brouillard; au contraire, la vapeur reste transparente après la compression.

2° *La chaleur spécifique de la vapeur saturée est positive.* — C'est le cas de la vapeur d'éther.

La vapeur d'éther saturée et sèche se condense par une compression sans variation de chaleur et se surchauffe par une détente sans variation de chaleur. La compression de la vapeur fait apparaître un brouillard; la vapeur conserve sa transparence à la suite de la détente.

3° *La chaleur spécifique de la vapeur saturée est nulle.* — La température correspondante est une température d'inversion. C'est le cas de la vapeur de chloroforme à une température un peu supérieure à 120 degrés, d'après le Tableau précédent.

A cette température, la vapeur saturée primitivement sèche reste sèche, soit par une compression, soit par une détente sans variation de chaleur.

Au-dessous de la température d'inversion, la vapeur de chloroforme se comporte comme la vapeur d'eau. Au-dessus de la température d'inversion, la vapeur de chloroforme se comporte comme la vapeur d'éther.

L'expérience est délicate dans le voisinage de la température d'inversion. La valeur absolue de la chaleur spécifique de la vapeur saturée est très faible dans le voisinage de la température d'inversion; il devient difficile de saisir le brouillard qui accompagne la détente adiabatique un peu au-dessous de la température d'inversion; il est également difficile de saisir le brouillard qui accompagne la compression adiabatique un peu au-dessus de la température d'inversion.

L'expérience a pleinement confirmé ces indications de la théorie.

Ces propriétés des vapeurs saturées sèches constituent un point important de la théorie des vapeurs. Avant qu'il fût

question de Thermodynamique, on ne songeait nullement aux changements d'état qui peuvent accompagner une transformation sans variation de chaleur d'une vapeur saturée sèche.

Si la Thermodynamique a élucidé complètement cette question, il est fort difficile de faire l'historique des recherches des divers auteurs qui ont découvert ces propriétés remarquables des vapeurs.

M. Clausius, en 1850, a introduit dans la Thermodynamique la notion de la chaleur spécifique des vapeurs saturées. Il a calculé, d'après les expériences de Regnault, la chaleur spécifique de la vapeur d'eau saturée; il a trouvé une valeur négative, et il a conclu que la vapeur d'eau saturée et sèche devait éprouver une condensation partielle pendant la détente. Ce résultat était en opposition avec les idées reçues à cette époque; cependant, comme le fait remarquer M. Clausius, ce résultat s'accorde avec une observation due à de Pambour. D'après cette observation, la vapeur qui sort d'une locomotive, après avoir effectué son travail, a toujours la température pour laquelle la force élastique observée est un maximum.

Macquorn Rankine arrivait presque en même temps à la même conclusion que M. Clausius.

M. Hirn, en 1853, sans avoir eu connaissance des recherches de M. Clausius et de Rankine, obtenait un résultat conforme à la théorie. Un cylindre à glaces parallèles renfermait de la vapeur d'eau à haute pression; en laissant échapper un jet de vapeur dans l'atmosphère, un brouillard épais obscurcissait l'intérieur du cylindre.

En 1862, Regnault faisait connaître les chaleurs de vaporisation et les chaleurs spécifiques de divers liquides. L'année suivante, M. Hirn, en appliquant la formule de M. Clausius aux expériences de Regnault, reconnut que la vapeur de sul-

fure de carbone devait se comporter comme la vapeur d'eau, tandis que la vapeur d'éther devait manifester des propriétés inverses. M. Hirn montra que l'expérience est bien d'accord avec les propriétés de la vapeur d'éther que la théorie permettait de prévoir : un flacon contenant de la vapeur d'éther se remplit pendant un instant d'un brouillard très visible lorsque l'on comprime rapidement la vapeur.

Vers la même époque, Combes, Athanase Dupré, M. Zeuner faisaient connaître les résultats relatifs à d'autres liquides. L'étude du chloroforme, du chlorure de carbone, de la benzine conduisait à la notion de la température d'inversion.

En 1865, Cazin confirmait, par l'expérience, l'existence de la température d'inversion pour le chloroforme et la benzine; d'après ces expériences, ces températures seraient voisines de 130 et de 120 degrés. Ces nombres sont très voisins de ceux qu'indique la théorie.

On a signalé précédemment deux difficultés : en premier lieu, la théorie ne permet pas de calculer exactement les températures d'inversion de ces deux liquides, faute de données suffisantes; en second lieu, la détermination expérimentale de la température d'inversion est une opération très délicate. Les effets produits par la détente ou la compression sont très peu marqués dans le voisinage de la température d'inversion; c'est seulement à une assez grande distance de cette température que la formation du brouillard caractéristique peut se manifester d'une manière sensible, et que des phénomènes inverses peuvent se manifester avec certitude. La confirmation expérimentale de l'existence de ces phénomènes inverses, qui résulte des expériences de Cazin, offre plus d'intérêt, au point de vue de la vérification de la théorie, que la détermination même de la température d'inversion.

Toutes les vapeurs saturées et sèches ont-elles une température d'inversion? Les limites de température, entre les-

quelles sont comprises les déterminations de Regnault relatives aux chaleurs spécifiques des liquides et à leur chaleur de vaporisation, sont trop rapprochées pour que l'on puisse affirmer, avec certitude, l'existence d'une température d'inversion pour les vapeurs d'eau ou d'éther.

En étendant les formules de Regnault au delà des limites de températures dans lesquelles les formules sont établies, la température d'inversion de la vapeur d'eau serait 520 degrés environ, d'après Rankine et A. Dupré, la température d'inversion de la vapeur d'éther serait —116 degrés, d'après A. Dupré.

§ 5.

Lorsque la vapeur saturée, au lieu d'être sèche, est en contact avec son liquide, la nature du changement d'état, vaporisation ou liquéfaction, qui accompagne une transformation adiabatique, dépend des proportions relatives de la vapeur saturée et du liquide. En modifiant ces proportions, on peut obtenir des phénomènes inverses à une même température.

La quantité de chaleur absorbée dans une transformation élémentaire par le système, composé du liquide et de sa vapeur saturée, est, comme on l'a vu, la somme de trois quantités : la chaleur absorbée par le liquide qui se vaporise, la chaleur absorbée par la vapeur maintenue à saturation, la chaleur absorbée par le liquide maintenu également à saturation.

La somme des deux dernières quantités de chaleur peut

s'exprimer en fonction d'une chaleur spécifique particulière, définie de la manière suivante :

Supposons que le liquide et la vapeur éprouvent une transformation telle que le poids de vapeur reste constant, la quantité de chaleur absorbée par le système, dans ce mode particulier de transformation lorsque la température s'élève de 1 degré, a une certaine valeur que nous appellerons, pour abréger, la *chaleur spécifique du système saturé.*

La chaleur spécifique du système saturé s'exprime d'une manière simple en fonction de la chaleur spécifique de la vapeur saturée, de la chaleur spécifique du liquide saturé et des poids de vapeur et de liquide. La chaleur spécifique du système saturé s'obtient en divisant par le poids total du système la somme de deux quantités : d'une part, le produit du poids de la vapeur par la chaleur spécifique de la vapeur saturée, d'autre part, le produit du poids du liquide par la chaleur spécifique du liquide saturé.

Lorsque la chaleur spécifique de la vapeur saturée a le même signe que la chaleur spécifique du liquide saturé, la chaleur spécifique du système a également le même signe. Au contraire, lorsque la chaleur spécifique de la vapeur saturée et la chaleur spécifique du liquide saturé sont de signes contraires, le signe de la chaleur spécifique du système saturé dépend des proportions respectives du liquide et de la vapeur.

C'est ce qui arrive dans le cas de l'eau. La chaleur spécifique de la vapeur d'eau saturée est négative, la chaleur spécifique de l'eau saturée est positive; suivant que la vapeur ou le liquide prédomine dans le système, la chaleur spécifique du système saturé est négative ou positive.

A la température de 100 degrés, la chaleur spécifique de la vapeur d'eau saturée est égale à $-1,133$, la chaleur spécifique de l'eau saturée est égale à $1,013$. Le rapport des deux

nombres 1,013 et 1,133 est environ 0,9. Suivant que le rapport du poids de la vapeur au poids du liquide sera supérieur, égal ou inférieur au nombre 0,9, la chaleur spécifique du système sera négative, nulle ou positive.

Le signe de la chaleur spécifique du système saturé détermine le sens du changement d'état qui accompagne une transformation élémentaire du système sans variation de chaleur.

Lorsque le poids de la vapeur d'eau est supérieur à 0,9 du poids de l'eau liquide, la vapeur se condense par détente, le liquide se vaporise par compression.

Lorsque le poids de la vapeur d'eau est égal à 0,9 du poids de l'eau liquide, la quantité de vapeur reste constante à la suite d'une transformation adiabatique élémentaire, soit détente, soit compression.

Lorsque le poids de la vapeur d'eau est inférieur à 0,9 du poids de l'eau liquide, le liquide se vaporise par détente, la vapeur se condense par compression.

Des phénomènes inverses peuvent ainsi se manifester à une même température, suivant que l'on modifie dans un sens ou dans l'autre les proportions respectives de la vapeur d'eau et de l'eau liquide. A une même température, un changement dans ces proportions reproduit le phénomène d'inversion que présentent les vapeurs saturées sèches, lorsque l'on fait varier la température.

Les proportions de vapeur et de liquide, dont dépendent les phénomènes inverses, varient avec la température.

A zéro, la chaleur spécifique de la vapeur d'eau saturée est égale à — 1,916, la chaleur spécifique de l'eau saturée est environ égale à l'unité. Le rapport de 1 à 1,916 est environ 0,52.

Suivant que le poids de la vapeur est supérieur, égal ou in-

férieur à 0,52 du poids de l'eau, une compression élémentaire sans variation de chaleur détermine la vaporisation de l'eau, ne produit aucun changement d'état ou détermine la condensation de la vapeur.

Pour que la vapeur d'eau en contact avec l'eau à zéro se condense par compression sans variation de chaleur, il faut donc que le poids de la vapeur soit inférieur à 0,52 du poids de l'eau. Un kilogramme d'eau à zéro occupe environ 1 litre; 1 kilogramme de vapeur d'eau saturée à zéro occupe environ 210000 litres. Un poids de vapeur égal à $0^{kg},52$ occupe, dans ces conditions, un volume de 109200 litres.

Ainsi, pour que l'on observe à zéro une condensation de la vapeur d'eau à la suite d'une compression sans variation de chaleur, il faut que le volume de la vapeur soit inférieur à 109200 fois le volume de l'eau liquide, ou, si l'on veut, il suffit que le volume de l'eau liquide soit supérieur, en nombres ronds, à la 100000^e partie du volume de la vapeur.

Appliquons ces nombres à la discussion d'une expérience de Physique, considérée autrefois comme une expérience d'une extrême simplicité.

Un tube barométrique est renversé sur une cuve à mercure profonde : la chambre barométrique est remplie d'une vapeur saturée et sèche.

On abaisse le tube barométrique : que va-t-il se passer?

Tout le monde aurait répondu, autrefois : la vapeur d'eau va se condenser; c'est évident. Si quelque esprit incrédule avait manifesté un doute au sujet du résultat, on eût pu lui dire : faites l'expérience vous-même. Que la personne incrédule abaisse le tube et observe la condensation de la vapeur, comme cela n'est pas douteux, elle ne manquera pas de se rendre à l'évidence devant le fait observé.

L'expérience n'est pas aussi simple qu'on pouvait le supposer autrefois. La théorie des vapeurs commande aujourd'hui plus de circonspection dans la réponse.

— On abaisse le tube barométrique; que va-t-il se passer?

— Quelle est la vapeur contenue dans le tube? quelle est sa température?

— C'est de la vapeur d'eau à zéro : elle est sèche.

— Eh bien, en abaissant le tube, la vapeur ne se condensera pas.

— J'abaisse le tube; vous voyez la vapeur se condenser.

— Cela ne prouve rien. Il suffit qu'il existe à la surface du mercure un volume d'eau liquide qui occupe un volume égal à la 100000ᵉ partie du volume de la vapeur pour que la condensation se produise. Pouvez-vous affirmer que dans l'espace occupé par la vapeur, 1 décilitre, si vous voulez, il n'y ait pas 1 millimètre cube d'eau liquide?

L'expérience seule peut donc, dans certains cas, être insuffisante; elle peut même conduire à une conception inexacte des phénomènes. On vient d'en citer un exemple. Le physicien le plus habile peut-il répondre que, dans un espace occupé par une vapeur saturée, il n'existe pas, à l'état liquide, un volume égal à la 100000ᵉ partie du volume de la vapeur?

M. Clausius, en introduisant dans la Thermodynamique la notion de la chaleur spécifique des vapeurs saturées, et en montrant tout le parti que l'on peut tirer de cette notion nouvelle dans l'étude des changements d'état des vapeurs saturées, a ajouté un Chapitre nouveau à la théorie des vapeurs. La notion de chaleur spécifique d'une vapeur saturée est une conception entièrement théorique, dont l'observation n'avait pu révéler l'existence : l'expérience est venue après la théorie. Les conséquences de la théorie sont vérifiées avec une telle

exactitude dans les cas où l'expérience est possible, qu'il ne peut rester aujourd'hui aucun doute dans les esprits sur la valeur de la théorie.

Dans les idées qui avaient cours autrefois, à propos des vapeurs saturées, il eût paru fort étrange de voir un liquide en contact avec sa vapeur éprouver une vaporisation par suite d'une compression sans variation de chaleur : aujourd'hui, l'explication du phénomène est des plus simples.

§ 6.

Le système complexe formé par un liquide, par sa vapeur et par un gaz mélangé à la vapeur donne lieu à des phénomènes analogues aux précédents. Si l'on néglige, pour plus de simplicité, la solubilité du gaz dans le liquide, la chaleur spécifique de ce système saturé se déduit de la chaleur spécifique de la vapeur saturée, de la chaleur spécifique du liquide saturé et de la chaleur spécifique du gaz, en supposant que le mélange de gaz et de vapeur soit maintenu à l'état de saturation dans une transformation élémentaire.

Cette dernière chaleur spécifique peut s'appeler, pour abréger, la *chaleur spécifique du gaz saturé.* La chaleur spécifique d'un gaz saturé est liée à la chaleur spécifique du gaz sous pression constante par une relation analogue à la relation qui existe entre la chaleur spécifique d'un liquide saturé et la chaleur spécifique du liquide sous pression constante.

La chaleur spécifique d'un gaz saturé, comme la chaleur spécifique d'un liquide saturé, dépend de la relation qui existe

entre la tension de la vapeur saturée, mélangée au gaz, et la température.

Le calcul donne, pour la chaleur spécifique de l'air saturé, une quantité toujours négative, au moins entre les limites de température où les tensions de vapeur ont été observées, lorsque l'air est mélangé aux vapeurs saturées fournies par les liquides suivants : l'eau, l'éther, l'alcool, l'acétone, le chloroforme, le chlorure de carbone, le sulfure de carbone, le mercure, l'acide carbonique liquide.

La chaleur spécifique du système saturé, formé par l'air mélangé à la vapeur saturée de l'un de ces liquides et par le liquide lui-même, dépend alors des éléments suivants :

1° Le poids du liquide et la chaleur spécifique du liquide saturé : cette chaleur spécifique est positive;

2° Le poids de la vapeur et la chaleur spécifique de la vapeur saturée : cette chaleur spécifique peut être positive ou négative;

3° Le poids de l'air et la chaleur spécifique de l'air saturé : cette chaleur spécifique est négative.

Suivant la nature du liquide, suivant les proportions respectives du liquide, de sa vapeur et du gaz, la chaleur spécifique du système saturé peut être positive ou négative, à une température déterminée. Le signe de cette quantité détermine le sens du phénomène qui résulte d'une transformation du système sans variation de chaleur.

Dans le cas particulier où la vapeur mélangée au gaz est primitivement sèche, la chaleur spécifique du système saturé est indépendante de la chaleur spécifique du liquide saturé.

Lorsque la chaleur spécifique de la vapeur saturée est négative, ce qui est le cas de la vapeur d'eau, la chaleur spécifique du système saturé est nécessairement négative. Lorsque la chaleur spécifique de la vapeur saturée est positive, ce qui est le cas de la vapeur d'éther, le signe de la chaleur spéci-

fique du système dépend alors des proportions de vapeur et d'air mélangé.

L'addition, en proportions variables, de l'air à la vapeur d'éther aura donc pour effet de déterminer, à une même température, le phénomène d'inversion que l'on observe sur une vapeur seule, par suite des changements de température.

Dans le cas, plus complexe, où le mélange de gaz et de vapeur saturée est en contact avec le liquide, les phénomènes offrent une complication encore plus grande. Il faut tenir compte, en outre, de la proportion du liquide; en faisant varier convenablement ces proportions, on pourra produire de nouveaux phénomènes d'inversion à une même température.

§ 7.

La considération de la chaleur spécifique d'une vapeur saturée permet de prévoir les phénomènes qui accompagnent la transformation adiabatique d'un système dans lequel figure la vapeur saturée. Cette considération peut fournir, en outre, des indications utiles relativement à certaines propriétés des vapeurs.

La chaleur spécifique de la vapeur saturée est liée, comme l'a montré M. Clausius, à la chaleur spécifique de la vapeur sous pression constante, à la loi de dilatation de la vapeur sous pression constante et à la loi suivant laquelle la pression de la vapeur varie avec la température.

La relation qui existe entre les deux chaleurs spécifiques de la vapeur est analogue à la relation qui existe entre les deux chaleurs spécifiques du liquide. On a calculé, d'après

cette relation, la chaleur spécifique du liquide saturé : pourquoi ne pas demander à la relation analogue la chaleur spécifique de la vapeur saturée? Par une raison bien simple : l'expérience donne la loi de dilatation d'un liquide sous pression constante; l'expérience n'a pas donné, au moins jusqu'à présent, la loi de dilatation de la vapeur sous pression constante à partir de la saturation.

Au contraire, lorsque l'on connaît la chaleur spécifique d'une vapeur saturée, on peut demander à la relation qui existe entre cette chaleur spécifique et la chaleur spécifique de la vapeur sous pression constante la loi inconnue de dilatation de la vapeur sous pression constante dans le voisinage de la saturation.

Prenons pour exemple la vapeur d'eau saturée à 100 degrés.

La chaleur spécifique de la vapeur d'eau à cette température est sensiblement égale, d'après les expériences de Regnault, à 0,48081.

La chaleur spécifique de la vapeur d'eau saturée à cette température est égale à — 1,133.

Les expériences de Regnault donnent la relation qui existe entre la tension de la vapeur d'eau et la température,

On déduit de la relation entre les deux chaleurs spécifiques de la vapeur d'eau à 100 degrés la propriété suivante, relative à la dilatation de cette vapeur, sous la pression constante de l'atmosphère :

L'accroissement moyen du volume spécifique de la vapeur d'eau, dans le voisinage de la saturation, est égal à 0,004969.

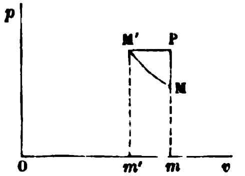
Si l'on admet que la courbe de dilatation de la vapeur dans le voisinage de la saturation se confonde avec sa tangente, le coefficient de dilatation de la vapeur d'eau sous la pression de

l'atmosphère, dans le voisinage de la saturation, est égal à 0,00431.

La valeur de ce coefficient, considérée comme nombre isolé, aurait une faible importance; elle peut, au contraire, conduire à la connaissance de la dilatation de la vapeur sous volume constant et de la chaleur spécifique de la vapeur également sous volume constant.

Pour obtenir la dilatation de la vapeur sous volume constant, considérons 1 kilogramme de vapeur saturée à la température de 100 degrés. En prenant pour abscisses les volumes, pour ordonnées les pressions, le point figuratif occupe une position M (*fig.* 42); l'ordonnée Mm représente la pression

Fig. 42.



de la vapeur à 100 degrés ou la pression de l'atmosphère; l'abscisse Om est le volume spécifique de la vapeur saturée à 100 degrés.

Supposons que l'on élève la température d'une quantité infiniment petite et que la vapeur soit maintenue à saturation; le point figuratif décrit l'arc MM'. L'ordonnée M'm' est la pression de la vapeur saturée à cette nouvelle température, l'abscisse Om' est le volume spécifique de la vapeur saturée à cette nouvelle température.

Menons par le point M' une parallèle à l'axe des volumes; cette parallèle coupe le prolongement de l'ordonnée du point

M au point P. La longueur M′P représente la dilatation de la vapeur sous la pression constante M′m', lorsque la température passe de la valeur qu'elle avait primitivement au point M à la valeur qu'elle a finalement au point P.

La dilatation de la vapeur sous la pression constante M′P est la différence des volumes spécifiques de la vapeur saturée aux deux températures considérées; cette différence est connue. La loi de dilatation de la vapeur sous pression constante est sensiblement la même aux températures des deux points M et M′, supposés infiniment voisins. Si l'on prend pour la loi de dilatation de la vapeur sous la pression constante M′m' la loi de dilatation de la vapeur sous la pression Mm, infiniment voisine, la différence des températures aux points P et M′ est déterminée.

Au point M, la vapeur saturée est à 100 degrés sous la pression de l'atmosphère; au point P, la vapeur surchauffée occupe le même volume, sous la pression M′m' et à une température connue. La différence des ordonnées M′m' et Mm ou PM représente donc l'accroissement de pression de la vapeur, sous volume constant, lorsque la température s'élève de 100 degrés à la valeur qu'elle possède au point P.

En effectuant le calcul, on trouve que l'accroissement de la pression de la vapeur, sous volume constant, pour une élévation de température de 1 degré, est égal à $29^{mm},957$, en supposant les pressions évaluées en millimètres de mercure.

Si l'on suppose que la courbe de dilatation de la vapeur sous volume constant se confonde avec sa tangente dans le voisinage de la saturation, on obtient pour coefficient de dilatation de la vapeur sous volume constant, à 100 degrés, le nombre 0,00408.

On connaît maintenant la dilatation de la vapeur à 100 degrés, sous pression constante et sous volume constant; on con-

naît d'ailleurs la chaleur spécifique de la vapeur sous pression constante. Il est facile d'obtenir maintenant la chaleur spécifique sous volume constant au moyen de la relation générale qui lie les deux chaleurs spécifiques.

Le calcul donne, pour chaleur spécifique sous volume constant de la vapeur d'eau à 100 degrés, le nombre 0,3499.

Le rapport des chaleurs spécifiques sous pression constante et sous volume constant de la vapeur d'eau surchauffée, à 100 degrés, dans le voisinage de la saturation, a pour valeur 1,37.

Ainsi, lorsque l'on connaît la chaleur spécifique d'une vapeur saturée et la chaleur spécifique de la vapeur sous pression constante, on peut obtenir la chaleur spécifique de la vapeur sous volume constant, et la dilatation de la vapeur soit sous pression constante, soit sous volume constant. L'exemple de la vapeur d'eau à 100 degrés suffit pour montrer l'intérêt qui s'attache à la connaissance de la chaleur spécifique des vapeurs saturées, au point de vue des propriétés générales des vapeurs.

La notion de chaleur spécifique se trouve à l'origine de la calorimétrie. Lorsqu'il est question de corps solides ou liquides, l'influence de la pression a peu d'importance; il n'en est plus de même dans le cas des gaz. On est conduit alors à distinguer deux sortes de chaleurs spécifiques, selon que le gaz est pris sous pression constante ou sous volume constant. Cette distinction des deux chaleurs spécifiques s'applique également aux vapeurs; mais elle devient insuffisante dans l'étude des vapeurs saturées. La notion de chaleur spécifique des vapeurs saturées complète l'étude des vapeurs.

La mesure de la chaleur spécifique sous pression constante est une opération simple : la mesure directe de la chaleur

spécifique, sous volume constant, offre les plus grandes difficultés. On serait en face de difficultés encore plus sérieuses, si l'on tentait de mesurer directement la chaleur spécifique d'une vapeur saturée.

La théorie, fort heureusement, est venue en aide à l'observation. M. Clausius, en introduisant dans la Thermodynamique, par des considérations purement théoriques, la notion de chaleur spécifique d'une vapeur saturée, a montré que la détermination de cet élément remarquable dépend des propriétés anciennement connues des vapeurs. Il a montré de plus l'importance du rôle que joue la chaleur spécifique des vapeurs saturées dans une foule de questions que l'expérience seule laissait indécises et obscures.

L'accord intime qui existe aujourd'hui entre la théorie et l'observation a confirmé pleinement l'utilité des considérations théoriques empruntées à la Thermodynamique. Ici encore la théorie a permis d'étendre les connaissances que l'expérience peut nous fournir; elle a permis d'envisager la question des vapeurs à un point de vue entièrement nouveau.

Les propriétés des vapeurs, étudiées dans ce Chapitre, n'offrent pas seulement de l'intérêt au point de vue de la Physique générale; elles s'appliquent directement, comme l'a fait voir M. Clausius, à l'étude des machines à vapeur.

CHAPITRE XIII.

MACHINES A VAPEUR.

Application des propriétés précédentes aux machines à vapeur. — Indicateur de Watt. — Influence du cylindre. — Machines à vapeur saturée. — Chemise de vapeur. — Machines à vapeur surchauffée. — Détermination de l'équivalent mécanique de la chaleur.

§ 1.

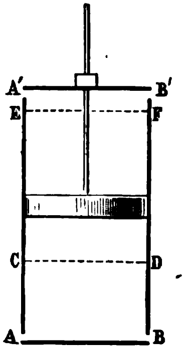
Dans les machines à vapeur, le mouvement est produit par la pression qu'exerce alternativement la vapeur sur les deux faces d'un piston mobile dans un cylindre.

La *fig.* 43 représente le cylindre d'une machine à vapeur. Deux ouvertures A et A′ donnent passage à la vapeur qui agit sur le piston ; deux autres ouvertures B et B′ établissent la communication avec le condenseur. Chacune de ces ouvertures est démasquée ou fermée, en temps utile, par un tiroir qui reçoit le mouvement de la machine.

La machine est supposée à quatre tiroirs : deux tiroirs commandent l'admission de la vapeur, les deux autres tiroirs commandent l'expulsion de la vapeur.

Supposons le piston au bas de sa course : au-dessus du piston la vapeur communique avec le condenseur par l'ouverture B'. L'ouverture A est démasquée; la vapeur arrive de la chaudière à la pression de la chaudière. Lorsque le piston arrive dans une position CD, l'ouverture A est fermée; le volume ABCD est le volume d'admission de la vapeur à pleine pression. A partir de ce moment, la vapeur agit par détente. Lorsque le piston est arrivé au haut de sa course, à la fin de la détente, la vapeur occupe l'espace ABEF.

Fig. 43.



A ce moment l'ouverture B est démasquée; la vapeur qui vient d'agir sur le piston est en communication avec le condenseur. En même temps la vapeur arrive de la chaudière par l'ouverture A' sur l'autre face du piston, et le même jeu recommence.

La vapeur, pendant l'admission dans le cylindre, peut arriver à la température de la chaudière, ou bien la vapeur, sortant de la chaudière, peut traverser des tubes à une température plus élevée que la chaudière. Dans le premier cas, la machine fonctionne avec de la vapeur saturée; dans le second cas, la machine fonctionne avec de la vapeur surchauffée.

Dans les deux cas, la pression de la vapeur, pendant l'admission, est égale à la pression de la vapeur dans la chaudière.

Nous supposerons, d'abord, que le cylindre de la machine soit impénétrable à la chaleur; la détente de la vapeur dans ce cylindre a lieu alors sans variation de chaleur. La théorie de la machine à vapeur dépend alors uniquement des propriétés établies dans le Chapitre précédent.

Nous verrons ensuite si la théorie des machines à vapeur, établie dans l'hypothèse d'un cylindre impénétrable à la chaleur, est d'accord avec l'observation.

§ 2.

Considérons une machine fonctionnant avec de la vapeur d'eau saturée, de telle sorte qu'il n'y ait aucun échange de chaleur entre la vapeur et le cylindre. Nous supposons que la température du condenseur soit invariable, de telle sorte que la pression de la vapeur, en rapport avec le condenseur, ait une valeur invariable, égale à la pression de la vapeur saturée, qui correspond à la température du condenseur. Nous supposerons, en outre, que la pression de la vapeur à la fin de la détente soit égale à la pression de la vapeur à la température du condenseur.

Le jeu de la machine peut se représenter par le mouvement d'un point figuratif, ayant pour abscisses les volumes de la vapeur et pour ordonnées les pressions de la vapeur.

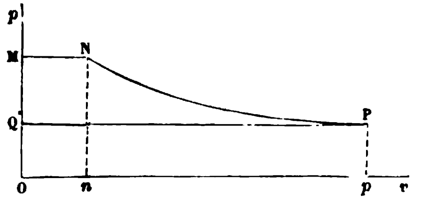
Prenons une ordonnée OM (*fig.* 44) égale à la pression de la vapeur dans la chaudière : à l'origine de l'admission de la vapeur le point figuratif occupe la position M.

Pendant l'admission, la pression de la vapeur reste constante; le point figuratif décrit une ligne MN parallèle à l'axe des volumes.

La vapeur se détend ensuite sans variation de chaleur; le point figuratif décrit une courbe adiabatique NP. L'ordonnée P*p* du point P est la pression à la fin de la détente.

La vapeur, qui agit sur le piston, a effectué un travail représenté par l'aire OMNP*p*, limitée à l'ordonnée du point P.

Fig. 44.



En même temps, l'autre face du piston supporte une contre-pression égale à la pression P*p* : le travail de la contre-pression est représenté par l'aire du rectangle OQP*p*.

Le travail effectué par la machine, à chaque cylindrée, est la différence de ces deux travaux; le travail effectué par la machine est représenté par l'aire du trapèze curviligne MNPQ.

Après chaque coup de piston, la vapeur, entrée dans le cylindre, est amenée à l'état d'eau liquide à la température du condenseur. Si l'on suppose que la chaudière soit alimentée avec de l'eau à la température du condenseur, on peut considérer le travail effectué par la machine à vapeur comme le travail accompli par un poids d'eau déterminé, assujetti à parcourir un cycle particulier.

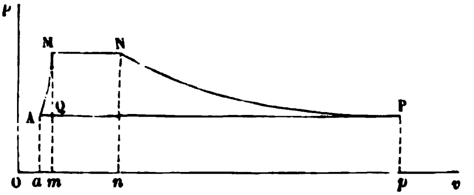
Considérons un poids d'eau, égal au précédent, pris à la température du condenseur, sous la pression de la vapeur à la température du condenseur. Le point figuratif occupe la position A (*fig.* 45); l'ordonnée Aa de ce point est la pression de la vapeur à la température du condenseur.

Imaginons le cycle suivant d'opérations :

1° On chauffe l'eau liquide, de manière que la température de l'eau devienne égale à la température de la chaudière, de manière que la pression finale de l'eau soit égale à la pression de la vapeur dans la chaudière.

Le point figuratif occupe finalement une position M bien

Fig. 45.



déterminée. L'ordonnée Mm de ce point est la pression de la vapeur dans la chaudière; l'abscisse de ce point Om est le volume occupé par l'eau liquide dans la chaudière.

Le trajet AM est indéterminé; il n'y a pas lieu de se préoccuper de cette indétermination. La courbe AM, quelle que soit la transformation éprouvée par le liquide, diffère très peu d'une droite parallèle à l'axe des pressions.

2° L'eau se vaporise à la température de la chaudière.

Le point figuratif décrit une droite MN parallèle à l'axe des volumes; la longueur de cette droite représente le volume d'admission de la vapeur à pleine pression.

3° La vapeur se détend sans variation de chaleur.

Le point figuratif décrit une ligne NP identique à celle de la figure précédente.

Dans cette troisième opération, une partie de la vapeur a pu se condenser. L'abscisse Op du point P est égale à la somme des volumes occupés par la vapeur et l'eau liquide à la fin de la détente.

4° La condensation de la vapeur s'achève à la température du condenseur.

Le point figuratif décrit la droite PA parallèle à l'axe des volumes.

Le travail effectué en parcourant ce cycle est l'aire du trapèze curviligne AMNP.

L'ordonnée du point M coupe la droite AP au point Q. L'aire du trapèze curviligne MNPQ est le travail effectué par la machine à chaque coup de piston.

Les aires des deux trapèzes curvilignes ne diffèrent que par l'aire du triangle curviligne AMQ, qui est insignifiante. Le changement de volume que peut éprouver l'eau liquide dans le trajet AM est beaucoup trop faible pour qu'il y ait lieu d'en tenir compte.

Ainsi le travail effectué par la machine est représenté indistinctement par l'aire MNPQ ou par l'aire AMNP.

La quantité de chaleur, employée à produire ce travail, est égale à la quantité de chaleur absorbée par le liquide et par la vapeur dans le trajet AMN, diminuée de la quantité de chaleur abandonnée par la vapeur qui se condense dans le trajet PA.

Pour amener l'eau liquide de la température du condenseur à la température de la chaudière, il est inutile de se préoccuper du mode de transformation; on peut prendre pour chaleur spécifique de l'eau, avec une approximation largement suffisante, la chaleur spécifique moyenne de l'eau liquide sous la pression de l'atmosphère, entre la température du condenseur et la température de la chaudière.

Dans le trajet MN l'eau liquide se réduit en vapeur saturée. Les expériences de Regnault fournissent la chaleur de vaporisation de l'eau à la température de la chaudière. Si l'on se donne la température de la chaudière et le volume d'admission de la vapeur, le calcul de la quantité de chaleur absorbée dans la transformation MN n'offre aucune difficulté.

La chaleur abandonnée dans le trajet PA dépend du poids de la vapeur présente dans le cylindre à la fin de la détente. La détermination de ce poids de vapeur est le point essentiel de la théorie de la machine à vapeur.

M. Clausius a donné une solution extrêmement simple de ce problème difficile ([1]).

Le cycle AMNP est un cycle fermé et réversible. D'après l'extension donnée par M. Clausius au théorème de Carnot, la somme algébrique des quotients obtenus en divisant la quantité de chaleur absorbée dans chaque transformation élémentaire par la température absolue correspondante est nulle pour tout cycle fermé réversible.

Les éléments de cette somme s'obtiennent immédiatement pour le trajet AMN. Le trajet NP a lieu sans variation de chaleur. La quantité de chaleur abandonnée par la vapeur dans le trajet PA est égale au produit du poids de la vapeur par la chaleur de vaporisation de l'eau à la température du condenseur : en divisant ce produit par la température absolue du condenseur, on a l'élément qui doit figurer dans la somme, pour la transformation PA. En égalant la somme à zéro, on obtient immédiatement le poids de la vapeur présente dans le cylindre à la fin de la détente.

Le poids de la vapeur présente à la fin de la détente étant

([1]) *Théorie mécanique de la chaleur*, t. I, p. 161 ; 1856.

une fois déterminé, on connaît la chaleur abandonnée par la vapeur dans le trajet PA : la chaleur consommée en travail, effectué par la machine, est entièrement déterminée.

Le coefficient économique de la machine à vapeur est le rapport de la quantité de chaleur consommée en travail extérieur à la quantité de chaleur absorbée par le liquide et par la vapeur dans le trajet AMN : ce coefficient économique est facile à calculer.

La détermination du poids de la vapeur présente à la fin de la détente permet de calculer le volume Op, occupé à la fin de la détente par la vapeur et par le liquide.

M. Clausius a fait le calcul pour une machine dans laquelle la température de la chaudière est de 150 degrés, ce qui correspond à une pression de la vapeur d'environ 5 atmosphères : le poids de la vapeur saturée et sèche, admise dans le cylindre, est supposé égal à 1 kilogramme.

Le Tableau suivant donne, d'après M. Clausius, pour diverses températures du condenseur, le poids de la vapeur présente dans le cylindre à la fin de la détente et le rapport du volume du cylindre au volume d'admission, lorsque la détente est complète, comme nous l'avons supposé :

Température de la chaudière = 150 *degrés.*
Poids de la vapeur saturée et sèche = 1 *kilogramme.*

TEMPÉRATURES du condenseur.	POIDS de la vapeur présente à la fin de la détente	RAPPORT du volume du cylindre au volume d'admission.
125°	0,956 kg	1,88
100	0,911	3,90
75	0,866	9,23
50	0,821	25,7
25	0,776	88,7

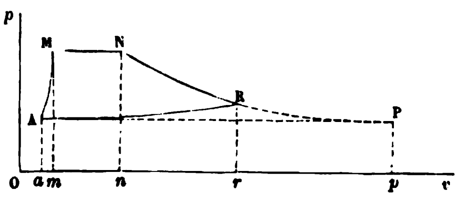
Il est avantageux, au point de vue de la production du travail, d'opérer la condensation de la vapeur à une basse température. Pour réaliser une détente complète, il faudrait prendre pour volume d'admission une fraction très faible du volume du cylindre. Le poids de la vapeur admise dans le cylindre serait alors très faible : la machine produirait peu de travail.

D'après la forme de la courbe adiabatique, le travail effectué par la vapeur vers la fin de la détente est relativement faible : il n'y a aucun avantage à opérer une détente complète.

Au lieu d'opérer une détente complète, on règle l'admission de la vapeur de telle sorte que la vapeur occupe le volume entier du cylindre sous une pression supérieure à la tension de la vapeur, qui correspond à la température du condenseur.

Sur la *fig.* 46, le point figuratif R correspond au volume

Fig. 46.



du cylindre; l'ordonnée Rr de ce point est la pression de la vapeur lorsque le piston est arrivé à l'extrémité de sa course. A ce moment, la vapeur est mise en communication avec le condenseur.

La condensation commence sous une pression Rr supérieure à la tension de la vapeur Aa qui correspond à la température du condenseur; elle s'achève sous la pression Aa. Le point figuratif, pendant la condensation, décrit une courbe

RA, dont la forme dépend des conditions dans lesquelles s'opère la condensation de la vapeur.

Le travail effectué par la vapeur qui agit sur l'une des faces du piston est représenté par l'aire AMNR*ra*. Le travail de la contre-pression est représenté par l'aire RA*ar*. Le travail effectué par la machine, à chaque coup de piston, est représenté par l'aire du cycle AMNR.

Ce travail dépend des conditions dans lesquelles s'opère la condensation de la vapeur; on peut le mesurer directement avec l'indicateur de Watt.

§ 3.

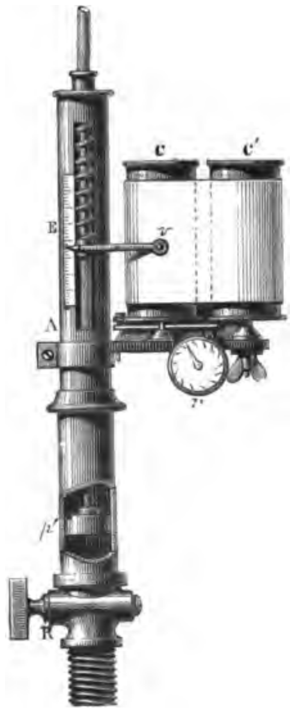
Le cylindre de la machine communique avec un cylindre beaucoup plus petit dans lequel se meut un piston *p* (*fig.* 47), auquel est appliqué un ressort en hélice. La pression exercée sur la face inférieure du petit piston est la pression de la vapeur contenue dans le cylindre de la machine : la face supérieure du piston supporte la pression atmosphérique, et en même temps elle est soumise à la tension du ressort.

Lorsque la pression de la vapeur est égale à la pression atmosphérique, la tension du ressort est nulle. Supposons que la pression de la vapeur ait, pendant un certain temps, une valeur constante et supérieure à la pression atmosphérique, le piston prend une position d'équilibre : le ressort se raccourcit et la tension du ressort fait équilibre à l'excès de la pression de la vapeur sur la pression de l'atmosphère. Si la tension du ressort est proportionnelle au raccourcissement qu'il éprouve, le raccourcissement du ressort est alors pro-

portionnel à l'excès de la pression de la vapeur sur la pression de l'atmosphère.

Au contraire, si la pression atmosphérique excède la pression de la vapeur, le ressort s'allonge, la tension du ressort fait équilibre à l'excès de la pression de l'atmosphère sur la

Fig. 47.



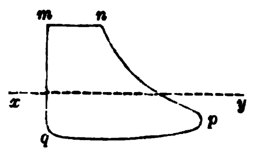
pression de la vapeur. La tension du ressort est proportionnelle à l'allongement qu'il éprouve; l'allongement du ressort est alors proportionnel à l'excès de la pression atmosphérique sur la pression de la vapeur.

Le déplacement de la tige du piston fixée au ressort permet donc d'évaluer la pression de la vapeur à l'intérieur du cylindre de la machine. Si l'on admet que la condition d'équilibre du piston soit exactement applicable à toute position du piston, il est facile d'enregistrer le travail effectué par la machine.

La tige du piston est munie d'un crayon, placé en regard d'une feuille de papier appliquée sur un cylindre C dont l'axe est parallèle à l'axe du piston mobile. Ce cylindre reçoit le mouvement de la tige du piston de la machine ; au moyen d'une disposition particulière, le cylindre est animé d'une vitesse proportionnelle à la vitesse du piston de la machine.

La courbe tracée par le crayon de l'indicateur sur la feuille

Fig. 48.



de papier est identique à la courbe qui représente le travail externe dans la *fig.* 18. Pour tracer la courbe de la *fig.* 18, on a pris une certaine échelle pour représenter les volumes, on a pris une certaine échelle pour représenter les pressions. Dans la courbe tracée par l'indicateur de Watt, les volumes occupés par la vapeur dans le cylindre sont représentés à une échelle qui dépend des dimensions du cylindre et de la transmission de mouvement, les pressions sont représentées à une échelle qui dépend de la nature du ressort et de la base du piston de l'indicateur.

La *fig.* 48 représente une courbe tracée par l'indicateur de Watt ; cette courbe est le *diagramme* de la machine.

L'emploi de l'indicateur de Watt repose sur une condition

d'équilibre entre la tension du ressort et les pressions qui agissent sur les deux faces de l'indicateur. En réalité, le piston est en mouvement lorsque le crayon trace le diagramme : on ne tient aucun compte de la vitesse du piston de l'indicateur.

M. Marcel Deprez a fait disparaître cet inconvénient.

Le piston de l'indicateur est remplacé par une membrane mince soumise à une contre-pression connue. Tant que la pression de la vapeur est inférieure à cette contre-pression, la membrane reste immobile; au contraire, lorsque la pression de la vapeur surpasse extrêmement peu la contre-pression, la membrane se déplace. Cette rupture d'équilibre est enregistrée et donne un point de la courbe.

En faisant varier la contre-pression, on obtient à volonté des points de la courbe que décrirait le crayon de l'indicateur de Watt, si l'inertie des pièces de l'indicateur était négligeable.

Le diagramme d'une machine permet non seulement de mesurer le travail effectué par la machine, mais il fournit, en outre, des indications très précieuses relativement à la marche de la température dans le cylindre de la machine. D'après le diagramme, on connaît, pour chaque position du piston, la pression dans le cylindre de la machine : la température correspondante est donnée par les Tables des tensions de la vapeur d'eau aux différentes températures.

C'est au moyen de l'indicateur de Watt que l'on a pu déterminer le rôle des parois du cylindre dans le fonctionnement des machines à vapeur.

§ 4.

Jusqu'à présent, nous avons supposé le cylindre impénétrable à la chaleur; il s'agit de savoir maintenant si les parois du cylindre exercent une influence sensible sur les phénomènes qui se passent dans le cylindre.

L'expérience seule permet de résoudre cette question. Voici, d'après M. Hirn [1], les résultats relatifs à une machine fonctionnant avec de la vapeur saturée.

La machine dépense par coup de piston un poids d'eau égal à $0^{kg},1122$. Dans ce poids, l'eau liquide, entraînée à l'état de poussière, figure pour $0^{kg},00505$; le poids de la vapeur qui pénètre dans le cylindre est la différence de ces deux poids ou $0^{kg},10715$. La température de la chaudière est égale à $152^{\circ},14$.

D'après le volume d'admission, connu d'avance, on peut calculer le poids de vapeur saturée à la température de $152^{\circ},14$ qui est contenue dans le cylindre à la fin de l'admission; ce poids est égal à $0^{kg},04214$.

Il y a donc *condensation de vapeur pendant l'admission*. Le poids de la vapeur condensée au contact des parois du cylindre est la différence des deux poids $0^{kg},10715$ et $0^{kg},04214$; cette différence est égale à $0^{kg},06501$.

Le rapport du poids de la vapeur ainsi condensée, $0^{kg},06501$, au poids de la vapeur dépensée, $0^{kg},10715$, est égal à $0,60$.

---

[1] *Exposition analytique et expérimentale de la Théorie mécanique de la chaleur,* t. II, p. 23.

Ainsi, dans cette machine, 60 pour 100 de la vapeur introduite dans le cylindre se condensent au contact des parois froides du cylindre.

Le poids de vapeur $0^{kg},06501$, en se condensant à la température de $152^{\circ},14$, abandonne une quantité de chaleur facile à calculer d'après la chaleur de vaporisation de l'eau à cette température. Cette quantité de chaleur est égale à $32^{cal},45$.

Le cylindre a donc gagné, pendant l'admission de la vapeur, une quantité de chaleur égale à $32^{cal},45$. Il faut suivre cette quantité de chaleur et savoir ce qu'elle est devenue.

La pression de la vapeur à la fin de la détente, relevée au moyen de l'indicateur de Watt, correspond à une température de $80^{\circ},94$. Le poids de la vapeur saturée présente dans le cylindre à la fin de la détente, calculé d'après le volume du cylindre, est égal à $0^{kg},06552$. Ce poids est supérieur au poids de vapeur $0^{kg},04214$, qui se trouvait dans le cylindre à la fin de l'admission.

Il y a donc *vaporisation de l'eau pendant la détente*. Le poids de l'eau vaporisée pendant la détente est la différence des deux poids $0^{kg},06552$ et $0^{kg},04214$ ou $0^{kg},02338$.

Le rapport du poids de l'eau vaporisée pendant la détente $0^{kg},02338$ au poids de l'eau liquide contenue dans le cylindre à la fin de l'admission $0^{kg},06501$ est égal à 0,35. Ainsi le tiers environ de l'eau liquide contenue dans le cylindre à la fin de l'admission s'est vaporisé pendant la détente.

La quantité de chaleur absorbée pour vaporiser l'eau pendant la détente est prise aux parois du cylindre. Il faut déterminer, avant tout, cette quantité de chaleur.

Le calcul de cette quantité de chaleur peut se faire de deux manières différentes.

Lorsqu'une vapeur saturée est en contact avec le liquide,

la quantité de chaleur absorbée par le système, qui éprouve une transformation élémentaire, se compose, comme on l'a vu, de deux parties : la chaleur absorbée par la vaporisation du liquide et la chaleur absorbée par le système saturé, c'est-à-dire maintenu sous la pression de la vapeur saturée, sans vaporisation du liquide ou sans condensation de la vapeur.

Cette expression de la chaleur de transformation élémentaire, donnée par M. Clausius, permet de calculer la quantité de chaleur absorbée par le système complexe du liquide et de la vapeur saturée, lorsque la loi de transformation est connue. Ici l'indicateur de Watt fournit la courbe de détente du système : cette détente n'est plus adiabatique, mais la courbe de détente fournit la pression de la vapeur et, par suite, la température pour chacun des volumes occupés par le liquide et la vapeur.

Il serait donc possible d'effectuer le calcul de la quantité de chaleur cherchée d'après la courbe de détente du diagramme. Il est, toutefois, plus simple d'opérer d'une autre manière.

Si l'on divise la quantité de chaleur absorbée dans une transformation élémentaire du système par la température absolue correspondante, la somme des quotients ainsi obtenus pour la transformation finie dépend uniquement de l'état final et de l'état initial du système : ces deux états sont entièrement déterminés. On connaît le poids de la vapeur présente au commencement de la détente et sa température : on connaît le poids de la vapeur présente à la fin de la détente et sa température.

Le calcul donne, pour la somme considérée ici, le nombre 0,03149. Si l'on multiplie ce nombre par la température absolue au commencement de la détente, on a un nombre trop fort pour la quantité de chaleur cherchée; si l'on multiplie ce même nombre par la température absolue à la fin de la dé-

tente, on a un nombre trop faible pour la quantité de chaleur cherchée.

La température au commencement de la détente, en degrés centigrades, est 152°,14; la température à la fin de la détente, en degrés centigrades, est 80°,94. Le rapport de ces deux nombres est très différent de l'unité; mais le rapport des températures absolues correspondantes, 425,14 et 353,94, est beaucoup plus voisin de l'unité.

La quantité de chaleur cherchée a pour limite supérieure le produit de 425,14 par 0,03149 ou $13^{cal},39$, et pour limite inférieure le produit de 353,94 par 0,03149, ou $11^{cal},15$. La moyenne de ces deux nombres est égale à $12^{cal},27$.

On a ainsi une valeur approchée de la quantité de chaleur cédée par le cylindre pour vaporiser l'eau pendant la détente.

Cette quantité de chaleur peut se calculer d'une autre manière.

En général, la quantité de chaleur absorbée dans une transformation se compose de deux parties : la chaleur consommée en travail externe et la variation de la chaleur interne.

Le diagramme tracé par l'indicateur de Watt donne le travail effectué pendant la détente. Dans le cas actuel, la quantité de chaleur consommée en travail pendant la détente est égale à $5^{cal},7$.

La variation de la chaleur interne dépend uniquement de l'état final et de l'état initial du système : ces deux états sont déterminés. La variation de la chaleur interne, dans le cas actuel, est égale à $6^{cal},216$.

La somme de ces deux quantités de chaleur ou $11^{cal},906$ représente donc la chaleur cédée par le cylindre pour vaporiser l'eau pendant la détente.

L'écart entre les deux valeurs obtenues pour cette quantité

de chaleur n'offre pas un grand intérêt. Cet écart, égal à $\frac{1}{3}$ de calorie environ, est à peu près la 100^e partie de la chaleur cédée au cylindre par la condensation de la vapeur pendant l'admission : cette quantité de chaleur est égale, comme on l'a vu, à 32^{cal},45.

Si l'on prend le nombre 12^{cal},27 pour la chaleur restituée par le cylindre pendant la détente, la différence entre les deux nombres 32,45 et 12,27, ou 20^{cal},18, représente la quantité de chaleur portée, en pure perte, au condenseur. Le rapport de la chaleur ainsi perdue à la chaleur abandonnée par la vapeur pendant l'admission est supérieur à 0,6.

Si l'on prend le nombre 11^{cal},916 pour la chaleur restituée par le cylindre pendant la détente, la quantité de chaleur portée, en pure perte, au condenseur est égale à 20^{cal},534.

Le calcul exact de la quantité de chaleur perdue au condenseur exige que l'on tienne compte de diverses corrections, telles que la chaleur perdue par rayonnement et la chaleur dégagée par le frottement du piston. Dans le cas actuel, M. Hirn évalue la première quantité de chaleur à 1^{cal},25 et la seconde à 0^{cal},4. La conclusion finale n'est pas sensiblement modifiée en tenant compte de ces corrections.

Cet exemple, emprunté à M. Hirn, montre la différence considérable qui existe, en réalité, entre une machine à vapeur et une machine théorique, dont le cylindre est supposé impénétrable à la chaleur.

En premier lieu, près de 60 pour 100 de la vapeur introduite se condensent pendant l'admission. Comme le fait remarquer M. Hirn, on ne peut pas attribuer cette condensation de la vapeur à l'existence d'un espace nuisible, compris entre le piston arrivé à l'extrémité de sa course et le fond du cylindre. Dans le cas actuel, M. Hirn estime à 0^{kg},0013 le poids

de vapeur qui reste dans le cylindre au commencement de l'admission de la vapeur; ce poids est insignifiant par rapport au poids de la vapeur condensée, $0^{kg},6501$.

La condensation de la vapeur pendant l'admission s'effectue dans un temps très court; elle se produit sur les parois du cylindre de la même manière que le dépôt de rosée sur un corps froid placé dans une pièce chaude.

Si l'on suppose le cylindre impénétrable à la chaleur, une condensation partielle de la vapeur doit se produire pendant la détente; dans la machine réelle, au contraire, une vaporisation se produit aux dépens de la chaleur cédée par le cylindre.

La chaleur cédée ainsi utilement par le cylindre pour produire la vaporisation pendant la détente est environ les 0,4 de la chaleur abandonnée au cylindre par la vapeur pendant l'admission; les 0,6 environ de cette quantité de chaleur sont amenés en pure perte au condenseur.

§ 5.

Une théorie des machines à vapeur, fondée sur l'hypothèse où il n'existe aucun échange de chaleur entre la vapeur et le cylindre de la machine, est donc insuffisante. Il ne faut pas demander à cette théorie l'explication de certaines dispositions, usitées dans les machines, telles que la chemise de vapeur.

Watt, en créant un type de machines que l'on peut considérer encore aujourd'hui comme l'un des plus parfaits, a eu l'idée d'entourer le cylindre d'une enveloppe et de faire passer

la vapeur entre le cylindre et cette enveloppe, avant d'amener la vapeur au cylindre : le cylindre de la machine est alors entouré de vapeur ou d'une chemise de vapeur.

L'étude expérimentale des machines à vapeur peut seule conduire à une appréciation exacte de la disposition adoptée par Watt.

M. Hirn cite un exemple d'autant plus intéressant qu'il a pu comparer deux machines fonctionnant à peu près entre les mêmes limites et qui ne présentent qu'une seule différence essentielle : une des machines, celle que l'on vient de prendre pour exemple, fonctionne sans enveloppe de vapeur; l'autre machine, dont il va être question maintenant, est pourvue d'une enveloppe de vapeur.

La machine à enveloppe de vapeur dépense par coup de piston un poids d'eau égal à $0^{kg},1205$. Dans ce poids, l'eau liquide, entraînée à l'état de poussière, figure pour $0^{kg},001597$; le poids de la vapeur qui pénètre dans le cylindre est égal à $0^{kg},118903$. La température de la chaudière est $152°,64$.

D'après le volume d'admission, le poids de vapeur saturée à la température de $152°,64$, contenue dans le cylindre à la fin de l'admission, est égal à $0^{kg},064458$.

Il y a donc *condensation de vapeur pendant l'admission*. Le poids de la vapeur condensée au contact des parois du cylindre est égal à $0^{kg},054445$.

Le rapport du poids de la vapeur ainsi condensée au poids de la vapeur dépensée ou de la vapeur qui pénètre dans le cylindre est égal à $0,45$.

Le poids de vapeur $0^{kg},054445$, en se condensant à la température de $152°,64$, abandonne au cylindre une quantité de chaleur égale à $27^{cal},16$.

La pression de la vapeur, à la fin de la détente, relevée au moyen de l'indicateur de Watt, correspond à une température de $93°,07$. Le poids de la vapeur saturée présente dans le cy-

lindre à la fin de la détente, calculé d'après le volume du cylindre, est égal à $0^{kg},10209$. Ce poids est supérieur au poids de vapeur $0^{kg},064458$, qui se trouvait dans le cylindre à la fin de l'admission.

Il y a donc *vaporisation de l'eau pendant la détente.* Le poids de l'eau vaporisée pendant la détente est égal à $0^{kg},037632$.

Le rapport du poids de l'eau vaporisée pendant la détente au poids de l'eau liquide contenue dans le cylindre à la fin de l'admission est égal à 0,69. Ainsi, plus des $\frac{2}{3}$ de l'eau liquide contenue dans le cylindre à la fin de l'admission se vaporisent pendant la détente.

La quantité de chaleur absorbée pour vaporiser l'eau pendant la détente, et empruntée aux parois du cylindre, peut se calculer au moyen des deux méthodes indiquées précédemment.

La moyenne des deux valeurs extrêmes obtenues d'après la première méthode est égale à $22^{cal},56$.

Le diagramme tracé par l'indicateur de Watt donne, pour la chaleur consommée en travail pendant la détente, $7^{cal},92$. En tenant compte, en outre, de la variation de la chaleur interne, la seconde méthode de calcul donne le nombre $22^{cal},54$, qui ne diffère pas du précédent.

Si l'on prend ce nombre $22^{cal},54$ pour la chaleur restituée par le cylindre pendant la détente, la différence entre les deux nombres $27^{cal},16$ et 22,54, ou $4^{cal},62$, représente la chaleur portée, en pure perte, au condenseur. Le rapport de la quantité de chaleur ainsi perdue à la chaleur abandonnée par la vapeur pendant l'admission est égal à 0,17.

L'enveloppe de vapeur, dans la machine citée par M. Hirn, a donc pour effet de réduire, dans une proportion considé-

rable, la perte au condenseur. La dépense de vapeur est à peu près la même pour deux machines, l'une sans enveloppe de vapeur, l'autre avec enveloppe de vapeur, qui ont toutes deux des dimensions peu différentes, qui fonctionnent toutes deux à peu près entre les mêmes limites de température; mais pour la même dépense de vapeur, le travail produit par la machine avec enveloppe de vapeur est notablement supérieur au travail produit par la machine dépourvue d'enveloppe de vapeur.

§ 6.

Dans ces deux machines, la vapeur est saturée à son arrivée dans le cylindre. On a imaginé de faire passer la vapeur à la sortie de la chaudière dans un appareil dont la température est beaucoup plus élevée : la vapeur se surchauffe avant d'arriver au cylindre.

Si l'on admet que le cylindre soit impénétrable à la chaleur, la théorie de la machine à vapeur surchauffée est analogue à la théorie de la machine à vapeur saturée. La vapeur surchauffée est admise dans le cylindre à la pression de la chaudière; elle se détend ensuite, se refroidit, atteint la saturation et, à partir de ce moment, elle se comporte comme une vapeur saturée sèche.

En réalité, les phénomènes sont bien différents. M. Leloutre a fait voir, en effet, que la vapeur surchauffée peut éprouver une condensation partielle pendant l'admission. A la fin de l'admission, le cylindre renferme à la fois de l'eau liquide et de la vapeur saturée.

Il ne faut pas songer à établir *a priori* une théorie de la machine à vapeur d'eau surchauffée. L'étude expérimentale de cette machine est nécessaire pour renseigner sur ce point important : est-il avantageux de surchauffer la vapeur?

M. Hirn cite l'exemple suivant, d'une machine à vapeur surchauffée :

La machine dépense par coup de piston un poids d'eau égal à $0^{kg},3065$. La vapeur est produite dans la chaudière à la température de $144°,96$; elle passe dans l'appareil de surchauffe, maintenu à la température de $231°$, et de là elle se rend à la chaudière.

Le poids de la vapeur saturée à la température de la chaudière qui occuperait le volume d'admission serait égal à $0^{kg},28656$. Si la vapeur restait surchauffée pendant l'admission, le poids de la vapeur surchauffée, admise dans le cylindre, serait inférieur à $0^{kg},28656$.

Il y a *condensation de la vapeur surchauffée pendant l'admission*. Le poids de la vapeur condensée au contact des parois du cylindre est la différence entre la dépense par coup de piston, $0^{kg},3065$, et le poids de la vapeur saturée contenue dans le volume d'admission $0^{kg},28656$. Cette différence est égale à $0^{kg},01994$.

Le rapport du poids de la vapeur ainsi condensée au poids de la vapeur surchauffée, dépensée par coup de piston, est égal à $0,065$.

La chaleur cédée au cylindre pendant l'admission se compose de deux parties : la chaleur cédée par la vapeur surchauffée en passant de $231°$ à la température de $144°,96$, et la chaleur cédée par la vapeur saturée en se condensant dans le cylindre, pendant l'admission, à la température de la chaudière. En prenant pour chaleur spécifique de la vapeur d'eau,

comme approximation, le nombre 0,48051 trouvé par Regnault pour la chaleur spécifique de la vapeur d'eau, à peu près entre les mêmes limites de température, mais sous la pression de l'atmosphère, on trouve que la chaleur cédée au cylindre pendant l'admission de la vapeur est égale à $22^{cal},73$.

La pression, à la fin de la détente, relevée au moyen de l'indicateur de Watt, correspond à une température de $97°,24$. Le poids de la vapeur saturée présente dans le cylindre à la fin de la détente est égal à $0^{kg},2693$. Ce poids est inférieur au poids de vapeur saturée $0^{kg},28656$ contenue dans le cylindre à la fin de l'admission.

Il y a *condensation de vapeur dans la détente*. Le poids de l'eau condensée pendant la détente est la différence des deux poids $0^{kg},28656$ et $0^{kg},2693$ ou $0^{kg},01726$.

Le rapport de ce poids de vapeur condensée au poids de vapeur présente dans le cylindre à la fin de l'admission est égal à 0,06. Les 0,06 seulement de la vapeur contenue dans le cylindre se condensent par la détente.

Les parois du cylindre ont fourni de la chaleur pendant la détente.

La moyenne des deux valeurs extrêmes, calculée d'après la première méthode, est égale à $3^{cal},5$.

Le diagramme tracé par l'indicateur de Watt donne, pour la chaleur consommée en travail pendant la détente, $16^{cal},5$. En y ajoutant la variation de la chaleur interne, la seconde méthode donne pour la chaleur cédée par le cylindre pendant la détente le nombre $4^{cal},13$.

Si l'on prend le nombre 3,5 pour la chaleur restituée par le cylindre pendant la détente, la perte au condenseur est égale à $19^{cal},23$. Si l'on prend le nombre 4,13 pour la chaleur restituée par le cylindre pendant la détente, la perte au condenseur est égale à $18^{cal},6$.

On voit, d'après cela, combien les phénomènes observés dans une machine à vapeur surchauffée diffèrent des phénomènes que l'on pourrait prévoir, en supposant le cylindre impénétrable à la chaleur.

Si l'on veut résoudre la question relative aux avantages de la surchauffe, il faut, comme l'a fait M. Hirn, comparer les résultats obtenus avec la machine à vapeur surchauffée aux résultats obtenus avec la même machine fonctionnant avec de la vapeur saturée.

Lorsque la machine fonctionne avec de la vapeur d'eau saturée, la perte au condenseur s'élève à 0,163 environ de la chaleur dépensée; le travail effectué par la machine est de $41^{\mathrm{kgm}},64$ par calorie dépensée.

Lorsque la même machine fonctionne avec surchauffe de la vapeur, la perte au condenseur est seulement 0,077 de la chaleur dépensée; le travail effectué par la machine est de $52^{\mathrm{kgm}},62$ par calorie dépensée.

§ 7.

Les exemples précédents, empruntés à M. Hirn, montrent la nécessité d'une étude expérimentale des machines à vapeur.

On s'expose à des erreurs considérables en supposant le cylindre des machines impénétrable à la chaleur. Il est nécessaire de tenir compte, non seulement de la nature des parois du cylindre, du refroidissement produit par la communication établie entre le cylindre et le condenseur, mais encore il faut faire entrer en ligne de compte les imperfections inhé-

rentes aux machines : les fuites, les étranglements, les espaces nuisibles.

Si l'étude des machines à vapeur doit être ramenée à la méthode expérimentale, on peut regarder la Thermodynamique comme une partie de la science bien inutile dans l'étude des moteurs à vapeur. C'est une critique souvent répétée depuis quelques années : il convient de l'examiner.

Que m'importe la théorie des machines à vapeur? La machine de mon usine dépense tant de charbon par cheval et par heure : elle me coûte tant, en frais d'achat et d'entretien. Le reste m'est bien indifférent.

Il n'y a rien à répondre à ce langage : c'est celui d'un homme qui mange avec appétit, qui digère facilement, qui a le sommeil régulier. Il lui est bien indifférent de savoir comment s'accomplissent les phénomènes de la nutrition, de la respiration, de la circulation du sang. S'il survient cependant une légère diminution de l'appétit, un léger trouble dans le sommeil, le médecin est vite appelé.

Les machines aussi ont leurs troubles; elles ont des vices de constitution et des écarts de régime. L'ingénieur, appelé à leur donner ses soins, a un intérêt d'autant plus grand à rechercher l'origine des défauts, qu'il peut espérer de les faire disparaître en créant un type plus parfait.

Les méthodes calorimétriques ont permis de mesurer la quantité de chaleur dégagée dans la combustion d'un poids déterminé de charbon, et d'apprécier la valeur des différentes qualités de houille.

La notion de l'équivalent mécanique de la chaleur a appris qu'une calorie, dépensée pour produire du travail, peut développer un travail de 425 kilogrammètres. Le résultat fourni par les machines parut alors bien maigre : dans la machine à vapeur surchauffée, que l'on vient de citer, une calorie dépensée fournit un travail inférieur à 53 kilogrammètres, c'est-

à-dire environ 0,125 de ce que semblait promettre la valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur.

Le théorème de Carnot a introduit une conception plus juste des effets des machines. Si la machine fonctionne entre 150 et 100 degrés centigrades, par exemple, le coefficient économique maximum est égal à la différence de ces températures extrêmes divisée par la température absolue qui correspond à 150 degrés centigrades ou 423. Le coefficient économique maximum est égal à 0,118. En multipliant ce nombre par 425, le produit 50,15 représente le nombre maximum de kilogrammètres que peut fournir une machine fonctionnant entre 150 et 100 degrés centigrades. Avec une telle machine, quel que soit l'agent, quel que soit le mode d'emploi de cet agent, le théorème de Carnot, inflexible, apprend que l'on ne peut espérer plus de $50^{\text{kgm}},15$.

Une machine, qui fournirait dans ces conditions un travail de $50^{\text{kgm}},15$, serait parfaite; s'il n'est pas possible d'obtenir exactement cette valeur limite, il est désirable de pouvoir s'en approcher. C'est alors que l'étude expérimentale de chaque type de machine en particulier peut apporter des éléments utiles dans la question.

Le diagramme relevé à l'indicateur de Watt fournit un élément précieux dans l'étude expérimentale des machines. Mais comment tirer parti de ces indications sans avoir recours aux données et aux théories de la Physique générale?

Les recherches de Regnault sur la vaporisation des liquides ont fourni des Tables des tensions de vapeur et des Tables de chaleur de vaporisation aux différentes températures. Lorsque l'on connaît l'équivalent mécanique de la chaleur, le théorème de Carnot, appliqué par M. Clausius à la vaporisation, permet de calculer, au moyen de ces données, la chaleur externe de vaporisation et la chaleur interne de vaporisation de l'eau aux diverses températures.

La théorie de M. Clausius, en introduisant la notion de la chaleur spécifique des vapeurs saturées, peut seule rendre compte des transformations complexes qu'éprouve, à la suite de la détente, une vapeur saturée sèche ou une vapeur saturée en contact avec son liquide.

Si l'on néglige tout échange de chaleur entre la vapeur et les parois du cylindre d'une machine, la théorie de la machine à vapeur s'achève sans difficulté. L'expérience montre, au contraire, que le problème est beaucoup plus complexe : la solution exige à la fois le concours de l'expérience et de la théorie.

C'est cette alliance nécessaire de l'expérience et de la théorie qui constitue l'art de l'ingénieur. L'étude des machines à vapeur, si elle devait se faire en dehors de l'observation, échapperait à la loi commune.

Le théorème du travail et des forces vives, qui joue un rôle si important dans les théories de la Mécanique pure, a pris une large place dans le calcul des effets des machines : il ne faut pas moins tenir compte du frottement et des résistances passives, en général, dans la Mécanique appliquée. La Thermodynamique a un rôle analogue dans l'étude des moteurs à vapeur.

§ 8.

Des expériences faites sur les machines à vapeur ont conduit M. Hirn à une détermination de l'équivalent mécanique de la chaleur.

Ce genre de déterminations offre d'autant plus d'intérêt que

la mesure s'effectue dans des conditions très différentes de celles que les physiciens cherchent à réaliser, en général, dans le laboratoire. Il ne s'agit plus d'un appareil spécial, imaginé et construit en vue d'une recherche particulière : c'est à une machine industrielle, destinée uniquement à produire du travail, que l'on demande une relation entre le travail effectué et la chaleur dépensée.

Le principe de la méthode employée par M. Hirn pour déterminer l'équivalent mécanique de la chaleur, au moyen d'une machine à vapeur, est très simple. La quantité de chaleur consommée par le travail qu'effectue la machine est égal à l'excès de la chaleur dépensée pour échauffer l'eau sur la chaleur abandonnée au condenseur.

Le travail effectué par la machine est enregistré par l'indicateur de Watt; il s'agit de mesurer, d'une part, la quantité de chaleur absorbée par l'eau, prise au condenseur et passant finalement à l'état de vapeur, et, d'autre part, la quantité de chaleur abandonnée au condenseur.

On évalue la dépense de la machine par chaque coup de piston, soit en mesurant l'eau d'alimentation fournie à la chaudière, soit en faisant la différence entre le poids d'eau qui s'échappe du condenseur et le poids d'eau froide qui arrive au condenseur.

L'eau, prise à la température du condenseur, est amenée dans la chaudière et se vaporise; la vapeur est ensuite surchauffée. La quantité de chaleur absorbée dans chacune de ces trois opérations est facile à évaluer. La somme des trois quantités de chaleur est la chaleur dépensée.

On mesure le poids d'eau froide amenée au condenseur et sa température : on mesure la température de l'eau à la sortie du condenseur. Ces données font connaître la quantité de chaleur abandonnée au condenseur.

Pour obtenir des résultats exacts, il faut tenir compte, en

outre, de l'eau entraînée à l'état de poussière par la vapeur, de la chaleur dégagée par le frottement du piston et du rayonnement du cylindre de la machine.

D'après les expériences de M. Hirn sur les machines à vapeur, l'équivalent mécanique de la chaleur est compris entre 420 et 432. La valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur, déduit ainsi d'une opération effectuée en grand par une machine, est très voisine des valeurs indiquées précédemment, au moyen de méthodes diverses.

Si la Science a pu fournir à l'industrie quelques données utiles, l'Industrie, de son côté, aux mains d'ingénieurs habiles et amis du progrès, peut rendre à la Science de réels services.

CHAPITRE XIV.

FUSION.

Application du théorème de Carnot à la fusion. — Influence de la pression sur la température de fusion. — Chaleur de fusion. — Solidification.

§ 1.

Lorsqu'un corps passe de l'état solide à l'état liquide, on observe deux phénomènes principaux :

En premier lieu, la température reste constante pendant la durée de la fusion.

D'après cela, chaque corps possède une température de fusion particulière. La température de fusion de la glace sert à définir le zéro de l'échelle centigrade.

En second lieu, la fusion est accompagnée d'un changement de volume ou de densité.

La glace flotte à la surface de l'eau liquide; la fusion de la glace s'opère avec diminution de volume. Le bismuth, l'antimoine, la fonte de fer diminuent également de volume par la fusion; mais, pour la plupart des corps, la fusion a lieu avec augmentation de volume.

On appelle chaleur de fusion d'un corps la quantité de chaleur absorbée par 1 kilogramme du corps qui éprouve la fusion. D'après ce que l'on a dit au sujet de la vaporisation, la chaleur de fusion est absorbée par le changement d'état, par le passage de l'état solide à l'état liquide, sans variation de température.

Personne ne songeait à l'influence que la pression extérieure pouvait exercer sur le phénomène de la fusion, avant qu'il fût question de Thermodynamique.

§ 2.

M. James Thomson est arrivé, en 1849 (¹), par des considérations théoriques, à cette conséquence remarquable : un accroissement de pression doit produire un abaissement dans la température de congélation de l'eau. Par des raisonnements analogues à ceux de Sadi Carnot, il a établi qu'un accroissement de pression d'une atmosphère abaisse le point de fusion de la glace de $0°,0075$.

M. Clausius, en 1850, a complété le raisonnement de M. J. Thomson. Si l'on admet que la fusion d'un corps solide ait lieu sous chaque pression à une température variable avec la pression, on peut répéter, à propos de la chaleur de fusion, tout ce que l'on a dit à propos de la vaporisation.

Le théorème de Carnot, sous la forme que lui donne M. Clausius, établit une relation entre la température de fusion, la différence des volumes spécifiques du corps à l'état

(¹) *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, p. 575.

liquide et à l'état solide, et la loi suivant laquelle la température de fusion varie avec la pression extérieure.

Lorsqu'il était question de la vaporisation, l'expérience faisait connaître la chaleur de vaporisation du liquide et la tension de sa vapeur aux diverses températures. Le théorème de Carnot, appliqué à la vaporisation, permettait de déterminer la différence des volumes spécifiques de la vapeur saturée et du liquide. Le volume du liquide est généralement négligeable devant le volume de la vapeur : le théorème de Carnot permettait de déterminer les densités de la vapeur saturée aux diverses températures.

Les données ne sont plus les mêmes lorsqu'il s'agit de la fusion. L'expérience fait connaître la chaleur de fusion, les volumes spécifiques du corps à l'état liquide et à l'état solide. Le théorème de Carnot permet de déterminer la variation de la température de fusion qui résulte d'une variation très petite de la pression.

Il y a deux cas à distinguer, suivant que le corps éprouve en fondant une diminution de volume ou un accroissement de volume.

1° *La fusion a lieu avec diminution de volume.*

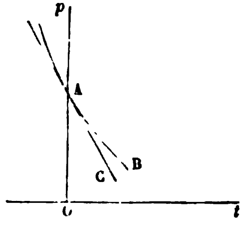
C'est le cas de la glace, signalé par M. J. Thomson. La température de la glace s'abaisse, d'après la théorie, lorsque la pression augmente.

Ce résultat peut se représenter par une courbe analogue à la courbe des tensions d'une vapeur. Prenons pour abscisses les températures centigrades, pour ordonnées les pressions sous lesquelles s'opère la fusion à diverses températures. Si l'on définit le zéro de l'échelle centigrade par la température de fusion de la glace sous la pression de l'atmosphère, l'ordonnée OA (*fig.* 49), qui correspond à la température zéro, représente la pression d'une atmosphère. La courbe AB est la courbe de fusion de la glace.

Le théorème de Carnot donne seulement la direction de la tangente à la courbe de fusion de la glace au point A : on ne sait pas si la courbe de fusion de la glace dirige sa convexité ou sa concavité vers l'axe des températures.

La théorie indique un fait nouveau, que l'expérience seule aurait permis difficilement de reconnaître. Si la courbe de fusion de la glace peut être remplacée par sa tangente dans l'étendue d'un degré centigrade, un accroissement de pression d'une atmosphère doit avoir pour effet, d'après la théorie, d'abaisser la température de fusion de la glace de 0°,0075.

Fig. 49.



M. W. Thomson a observé la température de fusion de la glace sous diverses pressions.

Un cylindre de cristal (*fig.* 50), fermé par un piston que l'on peut déplacer au moyen d'une vis E, renferme un mélange de glace et d'eau C. Un petit manomètre D indique la pression. La température est donnée par un thermomètre rempli d'éther A, beaucoup plus sensible que le thermomètre à mercure : le réservoir du thermomètre est placé à l'intérieur d'une enveloppe de verre qui le préserve de toute déformation.

On fait varier la pression, et l'on observe sous chaque pression la température invariable à laquelle s'accomplit la fusion de la glace.

Sous la pression de $8^{atm},1$, la fusion de la glace a lieu à

— 0°,059. Sous la pression de 16^{atm},8, la fusion de la glace a lieu à — 0°,129.

Si l'on admet que la courbe de fusion de la glace puisse être confondue avec sa tangente dans ces limites de pression, les températures de fusion de la glace, données par le théorème

Fig. 50.



de Carnot sous les pressions de 8^{atm},1 et de 16^{atm},8, ont pour valeurs — 0°,061 et — 0°,126.

Les différences entre les valeurs calculées et les valeurs observées sont extrêmement faibles.

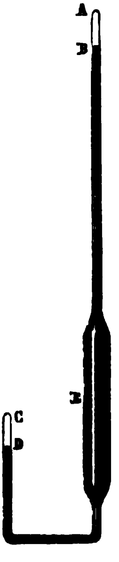
Quelques années plus tard, M. Mousson a observé la fusion de la glace à la température de — 18°, sous une pression qu'il estime à 13000 atmosphères. D'après cette expérience, la courbe de fusion de la glace doit diriger sa convexité vers l'axe des températures.

2° *La fusion a lieu avec accroissement de volume.* C'est le cas général; les corps, en général, augmentent de volume par la fusion. Dans ce cas, un accroissement de pression a pour effet d'augmenter la température de fusion.

M. Bunsen a observé l'influence de la pression sur la température de fusion du blanc de baleine et de la paraffine, qui augmentent de volume par la fusion.

Un tube de verre recourbé et scellé (*fig.* 51) renferme du

Fig. 51.



mercure dans sa partie moyenne. La branche courte CD renferme le corps solide soumis à l'observation. La branche longue et étroite renferme de l'air AB, qui sert à mesurer la pression supportée par le corps solide pendant la fusion.

Le tube de verre est plongé dans un bain dont on élève la température. On mesure la température de fusion : la pression est mesurée par le volume de l'air.

D'après les expériences de M. Bunsen, le blanc de baleine fond à 47°,7 sous la pression de l'atmosphère, et à 50°,9 sous la pression de 156 atmosphères; la paraffine fond à 46°,3 sous la pression de l'atmosphère, et à 49°,9 sous la pression de 100 atmosphères.

La variation qu'éprouve le point de fusion de ces deux substances, par suite d'un accroissement de pression, a lieu dans le sens que la théorie faisait prévoir.

La pression a donc une influence manifeste sur le phénomène de la fusion. Il devient alors nécessaire de tenir compte de la pression pour énoncer, d'une manière exacte, la première loi de la fusion.

La température reste constante pendant la durée de la fusion, lorsque la fusion s'opère sous une pression constante.

Chaque corps possède une température de fusion particulière sous une pression déterminée. La fusion est influencée par la pression, comme la vaporisation, mais entre des limites beaucoup plus restreintes.

Si l'on tient à définir d'une manière rigoureuse le zéro de l'échelle centigrade, il faut ajouter que l'on marque zéro sur le thermomètre lorsque l'instrument plonge dans la glace en fusion sous la pression normale de 760 millimètres de mercure. En réalité, les variations de la température de fusion de la glace, par suite des changements de la pression atmosphérique, sont beaucoup trop faibles pour qu'il y ait lieu d'en tenir compte dans la graduation des thermomètres.

§ 3.

La définition de la chaleur de fusion doit également éprouver une modification, si l'on tient à donner un sens exact à cette expression.

La chaleur de fusion d'un corps solide à une certaine température est la quantité de chaleur absorbée par 1 kilogramme du corps solide en fondant à cette température, sous la pression à laquelle s'opère la fusion à cette température.

La chaleur de fusion offre ainsi l'analogie la plus complète avec la chaleur de vaporisation. La chaleur de vaporisation varie avec la température d'ébullition du liquide ou avec la pression; la chaleur de fusion dépend également de la température de fusion ou de la pression.

M. Clausius a montré que l'on peut calculer la variation qu'éprouve la chaleur de fusion par le fait d'une variation de la température de fusion ([1]), en appliquant à la fusion des considérations analogues à celles qui ont été exposées à propos de la vaporisation.

M. Clausius a introduit, comme on l'a vu, la notion de la chaleur spécifique d'une vapeur saturée et de la chaleur spécifique d'un liquide saturé : des quantités analogues existent également pour un liquide ou pour un corps solide, lorsque le liquide et le solide sont maintenus sous une pression con-

---

([1]) *Théorie mécanique de la chaleur*, t. I, p. 97; 1850.

stamment égale à la pression sous laquelle s'opère la fusion pour chaque température du liquide ou du solide.

La chaleur spécifique d'un liquide, maintenu pendant la durée de l'échauffement sous une pression constamment égale à la pression sous laquelle s'opère la fusion du corps solide à la température correspondante, est liée à la chaleur spécifique du liquide sous pression constante, à la loi de dilatation du liquide sous pression constante et à la loi suivant laquelle la température de fusion dépend de la pression.

L'expérience donne la chaleur spécifique du liquide sous pression constante, et la dilatation du liquide sous une pression également constante. Le théorème de Carnot donne la tangente à la courbe de fusion.

Au moyen de ces données, on peut calculer la chaleur spécifique du liquide maintenu sous une pression constamment égale à la pression sous laquelle s'opère la fusion : pour l'eau à zéro, cette chaleur spécifique particulière est égale à 0,95.

La chaleur spécifique d'un solide, maintenu pendant la durée de l'échauffement sous une pression constamment égale à la pression sous laquelle s'opère la fusion de ce corps à la température correspondante, est liée également à la chaleur spécifique du corps solide sous pression constante, à la loi de dilatation de solide sous pression constante et à la loi suivant laquelle la température de fusion dépend de la pression.

L'expérience donne la chaleur spécifique du corps solide sous pression constante, la loi de dilatation du corps sous une pression également constante. Le théorème de Carnot donne la tangente à la courbe de fusion.

Au moyen de ces données, on peut calculer la chaleur spé-

cifique du corps solide maintenu sous une pression constamment égale à la pression sous laquelle s'opère la fusion : pour la glace à zéro, cette chaleur spécifique particulière est égale à 0,62.

Ces deux chaleurs spécifiques 0,95 et 0,62 sont liées à la chaleur de fusion et à la température de fusion. En effectuant le calcul, on trouve que la chaleur de fusion de la glace diminue de 0,62, lorsque la température de fusion de la glace s'abaisse de 1 degré centigrade.

La glace fond à — 1° sous une pression d'environ 100 atmosphères. La variation qu'éprouve la chaleur de fusion de la glace est beaucoup trop faible pour que l'expérience puisse la mettre en évidence.

L'assimilation de la fusion à la vaporisation, due à M. Clausius, en partant des idées de M. J. Thomson, permet ainsi de prévoir des phénomènes et de fixer des nombres, qui semblent devoir échapper, pour longtemps encore, aux procédés les plus délicats d'observation.

§ 4.

Sous une pression déterminée, un corps fond à une température déterminée. Le liquide, provenant de la fusion, peut se refroidir bien au-dessous de la température de fusion, sans que la solidification se produise : c'est le phénomène, bien connu, de la surfusion.

Un liquide à l'état de surfusion se solidifie au contact d'un fragment du corps solide. La solidification peut ainsi se produire à des températures diverses, inférieures à la tempéra-

ture de fusion; il n'y a pas de température déterminée de solidification.

Lorsque la solidification a lieu à la température même de la fusion, sous la pression qui correspond à la température de fusion, la solidification et la fusion représentent des phénomènes réversibles; la chaleur dégagée par le corps qui se solidifie dans ces conditions est rigoureusement égale à la chaleur absorbée par le corps lors de la fusion.

Il n'en est plus de même lorsque la solidification s'effectue en dehors des conditions dans lesquelles le phénomène est réversible; la chaleur de solidification diffère, en général, de la chaleur de fusion sous la même pression.

On a pris pour zéro de l'échelle centigrade la température de fusion de la glace sous la pression de l'atmosphère. Un kilogramme de glace, en fondant à zéro sous la pression de l'atmosphère, absorbe 80 calories; un kilogramme d'eau liquide, en se solidifiant à zéro sous la pression de l'atmosphère, dégage 80 calories.

Supposons, au contraire, que le kilogramme d'eau liquide sous la pression de l'atmosphère se refroidisse au-dessous de zéro et se trouve, par exemple, à l'état de surfusion sous la pression de l'atmosphère à — 1°, c'est-à-dire à un degré au-dessous de zéro. Supposons que l'on détermine, par un moyen quelconque, la solidification de ce kilogramme d'eau liquide à — 1° sous la pression de l'atmosphère, en maintenant à la fois la température constante et la pression constante.

Pour déterminer la chaleur dégagée par la solidification de l'eau liquide dans ces conditions particulières, considérons 1 kilogramme de glace à zéro sous la pression de l'atmosphère, et imaginons le cycle suivant d'opérations effectuées sous la pression constante de l'atmosphère :

1° La glace fond à zéro. La glace, en fondant, absorbe 80 calories.

2° L'eau liquide s'abaisse à — 1°. Elle dégage une quantité de chaleur égale à 1 calorie.

3° L'eau liquide se solidifie à la température — 1°. La solidification dégage la quantité de chaleur inconnue qu'il s'agit d'évaluer.

4° La glace formée est amenée de — 1° à zéro. La glace absorbe une quantité de chaleur égale à la chaleur spécifique de la glace $0^{cal},48$.

Le cycle est fermé. La variation de la chaleur interne est nulle. Toutes les opérations s'effectuent sous la pression constante de l'atmosphère; la somme algébrique des travaux extérieurs est nulle. Il résulte de là que la somme algébrique des quantités de chaleur absorbées dans les diverses opérations du cycle est également nulle.

La chaleur de solidification à — 1° est égale à la chaleur de fusion de la glace à zéro, diminuée de la différence entre les chaleurs spécifiques de l'eau liquide et de la glace. Cette différence est égale à 0,52. La chaleur de solidification de l'eau à — 1° est donc égale à 80 calories moins $0^{cal},52$ ou $79^{cal},48$.

Ainsi la chaleur de solidification de l'eau surfondue, lorsque la solidification s'effectue sous la pression de l'atmosphère à une température constante, s'abaisse de 0,52 pour un abaissement de température de 1 degré au-dessous de zéro.

On a vu précédemment que la chaleur de fusion de la glace s'abaisse de 0,62 lorsque la température de fusion s'abaisse de 1 degré, ce qui correspond à une pression d'environ 100 atmosphères.

La chaleur dégagée par la solidification de l'eau au-dessous de zéro sous la pression de l'atmosphère est donc notablement différente de la chaleur dégagée par la solidification de l'eau au-dessous de zéro, lorsque la solidification a lieu à cette température sous la pression qui correspond à la fusion à cette température.

CHAPITRE XV.

DISSOLUTION.

Dissolution dans un liquide volatil. — Chaleur de dissolution. — Mélange de deux liquides volatils. — Dissolution des gaz dans les liquides.

§ 1.

Les corps solides peuvent se dissoudre dans les liquides, les liquides peuvent se dissoudre mutuellement; les gaz peuvent se dissoudre dans les liquides. La dissolution est généralement accompagnée de phénomènes thermiques; c'est à ce point de vue particulier que nous examinerons les phénomènes de dissolution dans ce Chapitre.

La dissolution d'un corps solide dans un liquide offre une grande analogie avec le phénomène de la fusion. Un corps solide en fondant absorbe de la chaleur; un corps solide en se dissolvant dans l'eau absorbe en général de la chaleur. Les liquides peuvent éprouver la surfusion; les solutions saturées peuvent éprouver la sursaturation.

Il y a toutefois une différence essentielle entre les deux phénomènes. La fusion a lieu à une température déterminée sous une pression déterminée ; la température de fusion est une fonction de la pression. La dissolution d'un corps solide dans un liquide s'effectue sous la même pression à toutes les températures.

La fusion est un phénomène illimité : un poids quelconque d'un corps solide peut éprouver la fusion. La dissolution, au contraire, est un phénomène limité ; un poids déterminé de liquide ne peut dissoudre un poids d'un corps solide supérieur à un poids déterminé, variable avec la température ; c'est le phénomène de la saturation.

La fusion est un phénomène réversible ; la glace fond à zéro sous la pression de l'atmosphère ; l'eau liquide peut se congeler à zéro sous la pression de l'atmosphère. Un corps solide peut se dissoudre dans l'eau à une certaine température ; le corps solide et l'eau liquide ne peuvent se séparer directement. La dissolution d'un corps solide dans un liquide n'est pas un phénomène réversible.

La chaleur absorbée par la dissolution d'un corps solide dans un liquide ou la chaleur de dissolution est mesurée par les méthodes calorimétriques comme la chaleur de fusion ; mais, au point de vue de la théorie de la chaleur, les phénomènes de fusion et de dissolution ne peuvent être traités de la même manière.

Dans la fusion, comme dans la vaporisation, la pression sous laquelle s'accomplit le changement d'état est une fonction de la température seule ; il n'en est plus de même dans la dissolution. Le théorème de Carnot, qui a fourni une expression de la chaleur de vaporisation ou de la chaleur de fusion, n'est pas applicable à la dissolution.

M. Kirchhoff a montré qu'il existe une relation entre la chaleur de dissolution et les tensions des vapeurs émises par la dissolution et par le liquide dissolvant ([1]). La théorie de M. Kirchhoff revient à considérer le phénomène de la dissolution comme l'une des opérations d'un cycle fermé ([2]).

Considérons, par exemple, un sel dissous dans l'eau. On peut évaporer l'eau, en entier ou en partie, condenser ensuite la vapeur d'eau formée et finalement mélanger l'eau liquide, soit au sel, soit à la dissolution non évaporée. On peut ramener ainsi le système à l'état initial.

La tension de la vapeur d'eau émise par la dissolution est toujours inférieure à la tension de la vapeur émise par l'eau pure à la même température; la différence entre ces deux tensions de vapeur dépend du degré de concentration de la dissolution saline et de la température. Si l'on évapore, à une température constante, une dissolution saline très étendue, la tension de la vapeur d'eau émise par la dissolution décroît progressivement jusqu'à la saturation de la dissolution; à partir de la saturation, la tension de vapeur devient invariable à une même température.

Considérons une dissolution saline à une température déterminée. Imaginons le cycle suivant, dans lequel toutes les opérations s'accomplissent à cette température.

1° La dissolution émet un poids infiniment petit de vapeur d'eau. La composition de la dissolution n'éprouve pas de modification sensible à la suite de cette évaporation. La tension f de la vapeur d'eau émise par la dissolution dépend du degré de concentration de la dissolution et de la température: cette tension est inférieure à la tension F de la vapeur d'eau pure à la même température.

([1]) *Poggendorff's Annalen*, CIV, 612; 1858.

([2]) *Journal de Physique théorique et appliquée*, t. I, p. 30.

2° La vapeur d'eau émise par la dissolution est comprimée et amenée à saturation, c'est-à-dire sous une pression égale à la tension F de la vapeur d'eau pure à la température considérée.

3° La vapeur est condensée à l'état liquide sous la pression F de la vapeur émise par l'eau à la température considérée.

4° L'eau résultant de la liquéfaction de la vapeur est mélangée à la dissolution non évaporée, de manière à fermer le cycle et à ramener le système à l'état initial.

Le cycle est fermé; la variation de la chaleur interne est nulle. Évaluons séparément la variation de la chaleur interne dans chaque opération du cycle : la somme algébrique de ces variations doit être nulle pour le cycle entier.

1° Dans la première opération, un poids infiniment petit de liquide s'est évaporé; la composition de la dissolution n'a pas éprouvé de modification sensible, la tension de la vapeur a une valeur f, que l'on peut considérer comme une fonction seule de la température. L'accroissement de la chaleur interne dans cette première opération est la chaleur interne de vaporisation du liquide dont la vapeur a une tension f à la température considérée.

2° Dans la seconde opération, la vapeur d'eau peut être assimilée aux gaz parfaits, surtout dans les basses températures où l'on observe habituellement les effets thermiques de la dissolution ; on peut négliger la variation de la chaleur interne lorsque la vapeur d'eau à température constante passe de la tension f à la tension F.

3° Dans la troisième opération, la vapeur d'eau saturée en se condensant donne de la chaleur. La chaleur restituée par le travail intérieur dans cette condensation est égale à la chaleur interne de vaporisation de l'eau pure à la température considérée.

4° Dans la quatrième opération, où l'on ajoute l'eau con-

densée à la dissolution non évaporée, une certaine quantité de chaleur est absorbée par la dissolution : on peut la désigner, pour abréger, sous le nom de chaleur de dissolution *élémentaire*. La variation de volume, qui accompagne la dissolution, est insignifiante, le travail externe effectué dans l'acte de la dissolution est insensible; on peut regarder la chaleur de dissolution élémentaire comme étant entièrement absorbée par le travail intérieur.

Si l'on exprime que la variation de la chaleur interne est nulle, pour le cycle fermé tout entier, on a la proposition suivante :

Lorsque l'on ajoute un poids d'eau infiniment petit à une dissolution saline, *la chaleur absorbée est égale à la différence des chaleurs internes de vaporisation du même poids d'eau à l'état d'eau pure et à l'état de dissolution.*

La chaleur interne de vaporisation d'un liquide est égale à l'excès de la chaleur de vaporisation du liquide à la même température, sur la chaleur consommée en travail externe. Si l'on néglige le volume d'un liquide devant le volume de sa vapeur saturée, le travail externe effectué dans la vaporisation est égal au produit de la tension de la vapeur par le volume de la vapeur.

Si l'on assimile la vapeur d'eau aux gaz parfaits, dans les basses températures, la chaleur externe de vaporisation est la même lorsque l'eau pure se vaporise ou lorsque l'eau de la dissolution se vaporise à la même température. Par suite, la différence des chaleurs internes de vaporisation de l'eau dans ces deux circonstances différentes est égale à la différence des chaleurs de vaporisation de l'eau dans les mêmes conditions.

D'après cela, la chaleur absorbée par l'addition à une dissolution d'un poids d'eau très faible ou *la chaleur de dissolution élémentaire est égale à la différence des quantités de*

chaleur nécessaires pour vaporiser le même poids d'eau à l'état d'eau pure et à l'état de dissolution.

Cette expression de la chaleur de dissolution élémentaire s'étend facilement à la chaleur absorbée lorsque l'on ajoute un poids d'eau fini, soit à un sel, soit à une dissolution.

Il y a deux cas à distinguer, suivant que la solution est saturée ou non saturée.

Lorsque l'on ajoute progressivement de l'eau au poids déterminé de sel qu'il s'agit de dissoudre, la solution est toujours saturée et la tension de la vapeur émise par la dissolution est constante, tant que le poids d'eau ajouté est inférieur au poids d'eau nécessaire pour dissoudre entièrement le sel.

Supposons que l'on ait ajouté le poids d'eau strictement nécessaire pour dissoudre entièrement le sel et l'amener à l'état de solution saturée, *la chaleur absorbée par la dissolution du sel est égale à la différence des quantités de chaleur absorbées dans la vaporisation du même poids d'eau, à l'état d'eau pure et à l'état de dissolution saturée.*

Si l'on ajoute de l'eau à la dissolution saturée, la tension de la vapeur émise par la dissolution, à la même température, augmente à mesure que la solution est plus étendue. Quel que soit, d'ailleurs, le poids de l'eau ajoutée, la chaleur absorbée dans la dilution de la solution saturée ou *la chaleur de dilution est égale à la différence des chaleurs de vaporisation de l'eau pure et de l'eau de dilution.*

On peut résumer les propriétés précédentes dans un seul énoncé :

Lorsque l'on ajoute de l'eau à un sel ou à une solution, *la chaleur absorbée est égale à la différence des quantités de chaleur nécessaires pour vaporiser le même poids d'eau, à l'état d'eau pure et à l'état de dissolution.*

Cette proposition résume les formules données par M. Kirchhoff, pour exprimer la chaleur de dissolution en fonction des tensions des vapeurs émises par l'eau pure et par la dissolution.

§ 2.

M. Wüllner a mesuré les tensions des vapeurs émises par plusieurs dissolutions salines à divers degrés de concentration et à diverses températures ; il a exprimé les résultats de ses expériences par une loi très simple :

La différence entre la tension de la vapeur d'eau pure et la tension de la vapeur d'eau émise à la même température par une dissolution saline est proportionnelle au poids de sel dissous dans un poids d'eau constant.

La différence entre les deux tensions de vapeurs croît avec la température et peut se représenter en fonction de la tension de la vapeur d'eau pure au moyen de formules paraboliques.

Les expériences de M. Wüllner se rapportent aux sels suivants : le sel marin, le sulfate de soude, le nitrate de soude, le chlorure de potassium, le sulfate de potasse et le nitrate de potasse.

Les formules de M. Kirchhoff permettent de calculer directement les quantités de chaleur absorbées par la dissolution de ces divers sels dans l'eau, en proportions variables. Il était intéressant de comparer les résultats du calcul avec l'expérience.

Prenons comme exemple la dissolution du salpêtre dans

l'eau (1). C'est pour la dissolution du salpêtre dans l'eau que la formule de M. Wüllner représente plus fidèlement les observations relatives aux tensions de vapeurs.

M. Person a mesuré la chaleur de dissolution de plusieurs sels observés par M. Wüllner : le chlorure de sodium, le nitrate de soude et le nitrate de potasse.

Dans ces expériences, la chaleur de dissolution a été mesurée à diverses températures. Lorsque l'on connaît la chaleur spécifique du sel et la chaleur spécifique de la dissolution, une formule simple, indiquée par M. Person, permet de calculer la chaleur de dissolution à la température de la glace fondante.

La formule indiquée par M. Person pour ramener à zéro la chaleur de dissolution est employée fréquemment aujourd'hui à propos des quantités de chaleur absorbées ou dégagées dans les réactions chimiques. Cette formule repose sur les considérations suivantes :

Considérons d'abord l'eau et le sel pris séparément à zéro sous la pression de l'atmosphère. Ces conditions définissent l'état initial du système. Considérons ensuite la dissolution du sel dans l'eau à la température de 30 degrés, par exemple, sous la pression de l'atmosphère : ces conditions définissent l'état final du système.

On peut passer de l'état initial du système à l'état final par deux séries distinctes d'opérations, effectuées sous la pression constante de l'atmosphère.

1° On dissout le sel dans l'eau à zéro et l'on porte la dissolution à 30 degrés.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVIII, p. 515; 1873.

La quantité de chaleur absorbée se compose de deux parties : la chaleur de dissolution à zéro et la chaleur absorbée par la dissolution en passant de zéro à 30 degrés. Cette dernière quantité de chaleur est entièrement déterminée, lorsque l'on connaît la chaleur spécifique de la dissolution.

2° On porte le sel et l'eau séparément de zéro à 30 degrés et l'on effectue la dissolution à cette dernière température.

La quantité de chaleur absorbée se compose de trois parties : la chaleur absorbée par le sel, la chaleur absorbée par l'eau en passant séparément de zéro à 30 degrés, et enfin la chaleur de dissolution à 30 degrés. Lorsque l'on connaît les chaleurs spécifiques moyennes de l'eau et du sel entre zéro et 30 degrés, les deux premières quantités de chaleur sont entièrement déterminées. La chaleur de dissolution à 30 degrés est donnée par l'expérience.

Dans les deux séries d'opérations effectuées pour passer du même état initial au même état final, la variation de la chaleur interne est la même, la chaleur consommée en travail externe est la même. Les deux transformations sont équivalentes : les quantités de chaleur absorbées dans les deux transformations sont égales. En égalant ces deux quantités de chaleur, on obtient la chaleur de dissolution à zéro.

D'après les expériences de M. Person, la dissolution à zéro de l'unité de poids de salpêtre dans un poids d'eau égal à 10 fois le poids de sel absorbe $80^{cal},48$. La dissolution à zéro du même poids de salpêtre dans un poids d'eau double du précédent absorbe $86^{cal},38$.

Les expériences de M. Wüllner donnent les tensions des vapeurs émises par les dissolutions de salpêtre dans l'eau aux températures comprises entre 38 et 100 degrés. Si l'on suppose que la formule donnée par M. Wüllner pour représenter

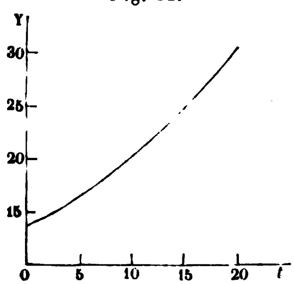
ces tensions de vapeur soit applicable à la température de la glace fondante, on peut calculer au moyen des formules de M. Kirchhoff la chaleur de dissolution du salpêtre dans l'eau à zéro.

La solubilité du salpêtre dans l'eau est un élément indispensable. D'après les expériences de Gay-Lussac, les poids de salpêtre dissous dans 100 parties d'eau à des températures voisines de zéro sont indiqués dans le Tableau suivant :

TEMPÉRATURES.	POIDS DE SALPÊTRE dissous dans 100 parties d'eau.
0°	13,32
5,01	16,72
11,67	22,23

La solubilité d'un sel dans l'eau peut se représenter par une

Fig. 52.



courbe en prenant pour abscisses les températures, pour ordonnées les poids de sel dissous dans un poids d'eau constant. Dans la *fig.* 52 les abscisses représentent les températures en degrés centigrades, les ordonnées représentent les poids de

salpêtre dissous dans 100 parties d'eau. La courbe de solubilité du salpêtre tourne sa convexité vers l'axe des températures.

Dans l'intervalle de zéro à 5°,01, l'accroissement du poids du sel dissous est égal à 3,4; l'accroissement moyen de poids du sel dissous pour une élévation de température de 1 degré dans cet intervalle, a pour valeur 0,678. Il est nécessaire de connaître, pour appliquer les formules de M. Kirchhoff, la limite vers laquelle tend le rapport de l'accroissement de poids du sel dissous à l'accroissement de la température lorsque le dernier accroissement tend vers zéro : la valeur de ce coefficient dépend de la température.

Si l'on admet que la courbe de solubilité puisse se confondre avec une parabole, on trouve pour valeur de ce coefficient à zéro le nombre 0,6148; ce nombre est inférieur au précédent, comme on devait s'y attendre d'après la forme même de la courbe.

En adoptant ce nombre 0,6148, la formule de M. Kirchhoff donne pour la chaleur absorbée par la dissolution de l'unité de poids de salpêtre dans le poids d'eau strictement nécessaire pour dissoudre le salpêtre à zéro, le nombre $76^{\mathrm{cal}},56$.

Si l'on étend la dissolution saturée à zéro, de manière que le poids d'eau soit égal finalement à 10 fois le poids du sel, la chaleur de dilution calculée est égale à $0^{\mathrm{cal}},08$.

Si l'on étend la solution saturée à zéro, de manière que le poids d'eau soit égal finalement à 20 fois le poids du sel, la chaleur de dilution calculée est $0^{\mathrm{cal}},30$.

Les quantités de chaleur absorbées par la dissolution du salpêtre à zéro dans des poids d'eau égaux à 10 fois et à 20 fois le poids du sel sont, d'après le calcul, $76^{\mathrm{cal}},64$ et $76^{\mathrm{cal}},86$.

Les quantités de chaleur correspondantes, d'après les expé-

riences de M. Person, ont pour valeurs $80^{cal},48$ et $86^{cal},38$.

Le calcul donne des nombres notablement inférieurs à l'expérience. La raison de cette différence peut se trouver dans deux causes principales.

Le coefficient 0,6148, adopté à propos de la solubilité du salpêtre dans l'eau, suppose que la courbe de solubilité puisse se confondre avec une parabole. Si l'on prend pour valeur de ce coefficient à zéro le coefficient moyen entre zéro et 5 degrés 0,678, on trouve pour la chaleur absorbée à zéro, par la dissolution saturée du salpêtre, le nombre $84^{cal},21$, qui est certainement trop élevé. On rapporte ici ces nombres pour montrer l'influence que peut exercer sur le résultat du calcul la valeur attribuée au coefficient relatif à la courbe de solubilité.

Il ressort évidemment de la comparaison entre le calcul et l'expérience que la chaleur de dilution donnée par le calcul est beaucoup trop faible. On ne peut voir là une insuffisance de la formule de M. Kirchhoff ou des expériences de M. Wüllner. La formule de M. Wüllner n'est établie que pour les températures supérieures à 38 degrés : la chaleur de dilution est calculée en étendant cette formule aux températures voisines de zéro. On peut donc attribuer la différence entre le calcul et l'expérience à une erreur introduite par une extrapolation appliquée à la formule de M. Wüllner.

§ 3.

Les mélanges d'eau et d'acide sulfurique émettent de la vapeur d'eau ; la tension de cette vapeur, toujours inférieure à

la tension de la vapeur d'eau pure à la même température, dépend à la fois de la température et de la concentration de la liqueur. Les phénomènes thermiques qui accompagnent le mélange de l'acide sulfurique avec l'eau offrent donc une grande analogie avec les phénomènes thermiques qui accompagnent la dissolution d'un corps solide dans l'eau.

Les formules de M. Kirchhoff s'appliquent sans changements aux mélanges d'eau et d'acide sulfurique. L'étude de ces mélanges a fourni à M. Kirchhoff deux confirmations de sa théorie.

Regnault a mesuré les tensions de vapeur des mélanges d'eau et d'acide sulfurique à divers degrés de concentration et à diverses températures. La formule de M. Kirchhoff permet de calculer les quantités de chaleur dégagées dans le mélange de l'eau avec l'acide sulfurique en diverses proportions. Les nombres, ainsi calculés, s'accordent très bien avec les quantités de chaleur mesurées directement par Favre et Silbermann.

L'addition d'une nouvelle quantité d'eau à un mélange d'eau et d'acide sulfurique, déjà très étendu, ne peut produire qu'une élévation de température très faible. D'après la formule de M. Kirchhoff, la variation de température résultant de la dilution d'un mélange très étendu d'eau et d'acide sulfurique est nulle; le rapport de la tension de la vapeur d'eau pure à la tension de la vapeur émise par le mélange à la même température est indépendant de la température. Ce résultat est conforme aux expériences de M. Babo.

Soit que l'on dissolve un corps solide dans un liquide volatil, soit que l'on ajoute à un liquide volatil un second liquide non volatil, les phénomènes thermiques qui accompagnent la dissolution ou le mélange sont soumis aux mêmes lois. Au point de vue de la chaleur mise en jeu, ces phénomènes peu-

vent être rangés sous un titre unique : *la dissolution dans un liquide volatil.*

§ 4.

Lorsque les deux liquides mélangés sont tous deux volatils, la vapeur émise par le mélange des deux liquides est elle-même un mélange de deux vapeurs. Les phénomènes sont nécessairement plus complexes que dans le cas où un seul des liquides est volatil; on peut cependant ramener ce cas au précédent en admettant que le mélange des deux vapeurs satisfasse à certaines conditions particulières ([1]).

En premier lieu, on peut appliquer au mélange de vapeurs la loi du mélange des gaz. On peut admettre, au moins comme première approximation et à défaut d'expériences directes, que la pression du mélange des deux vapeurs soit égale à la somme des pressions qu'exerceraient respectivement les deux vapeurs, si chacune d'elles occupait seule le volume entier du mélange.

En second lieu, on peut admettre, au moins comme première approximation et à défaut d'expériences directes, que le mélange des deux vapeurs, prises respectivement à la même pression et à la même température, ne soit accompagné d'aucun effet thermique sensible. Jusqu'à présent on ne connaît pas d'expériences qui permettent de mettre en évidence un phénomène de cette nature, s'il existe : il est permis de croire que l'effet thermique, en tous cas, est assez faible pour échapper aux procédés de mesure.

([1]) *Journal de l'École Polytechnique,* LIV^e Cahier, p. 144; 1884.

Si l'on accepte ce principe, il faut admettre que la séparation des deux vapeurs mélangées, opérée sans changement de pression, ne donne lieu à aucun phénomène thermique, quel que soit d'ailleurs le procédé mis en jeu pour effectuer cette séparation; dès lors il faut admettre que la séparation des deux vapeurs ne donne lieu à aucun travail sensible.

Les deux conditions particulières que l'on vient d'indiquer dans le cas d'un mélange de deux liquides volatils permettent d'étendre à ce cas général les propriétés relatives au cas simple traité précédemment, dans lequel un seul des liquides est volatil.

Imaginons un mélange de deux liquides volatils et supposons le cycle suivant d'opérations effectuées à une température invariable :

1° La dissolution émet un poids de vapeur infiniment petit. La composition de la dissolution n'éprouve pas de modification sensible.

La vapeur ainsi formée est le mélange de deux vapeurs, fournies par chacun des liquides volatils. La pression et la composition de ce mélange de vapeurs dépendent à la fois de la température et des proportions respectives des deux liquides, qui forment la dissolution.

2° On sépare les deux vapeurs mélangées.

Chaque vapeur est ensuite traitée isolément dans chacune des opérations suivantes, qui est une opération double.

3° On comprime la première vapeur de manière à l'amener à saturation. On comprime de même la seconde vapeur de manière à l'amener également à saturation.

4° On condense la première vapeur. On condense de même la seconde vapeur.

5° Les liquides, provenant de la condensation des vapeurs, sont mélangés à la dissolution non évaporée.

Ce cycle ne diffère du cycle considéré précédemment, dans

le cas d'un seul liquide volatil, que par un seul point : certaines opérations sont doubles, au lieu d'être simples.

Le cycle est fermé; la variation de la chaleur interne est nulle. La température est constante dans toute l'étendue du cycle : la variation de la chaleur interne dans une opération est la chaleur consommée par le travail intérieur dans cette opération. La somme algébrique des quantités de chaleur consommées en travail intérieur est nulle pour le cycle entier.

Évaluons séparément les quantités de chaleur absorbées dans chacune des opérations du cycle :

1° Dans la première opération, la chaleur consommée par le travail intérieur est la chaleur interne de vaporisation du mélange liquide.

Cette chaleur interne de vaporisation dépend, à la fois, de la composition du mélange liquide et de la température.

2° Dans la seconde opération, la séparation des vapeurs, comme on l'a supposé, n'est accompagnée d'aucun travail intérieur sensible.

3° Dans la troisième opération, on peut assimiler chacune des vapeurs à un gaz parfait, comme on l'a supposé dans le cas d'un seul liquide volatil : on peut regarder le travail intérieur comme nul ou tout au moins insensible, dans chacune des opérations simples, dont l'ensemble constitue une opération double.

4° Dans la quatrième opération, la condensation de chacune des vapeurs restitue, au compte du travail intérieur, une quantité de chaleur égale à la chaleur interne de vaporisation du liquide.

5° Dans la cinquième opération, on a mélangé à la dissolution non évaporée les liquides provenant de la condensation des vapeurs dans l'opération précédente. Une certaine quantité de chaleur a été absorbée : c'est la chaleur de dissolution élémentaire.

Le changement de volume qui se produit dans cette dernière opération est insignifiant; on peut donc regarder la chaleur de dissolution élémentaire comme la chaleur absorbée par le travail intérieur dans la dernière opération du cycle.

Si l'on égale à zéro la somme algébrique des quantités de chaleur consommées en travail intérieur pour le cycle entier, on arrive à ce résultat : *La chaleur de dissolution élémentaire est égale à la somme des chaleurs internes de vaporisation des deux liquides, considérés isolément à l'état libre, diminuée de la chaleur interne de vaporisation des deux liquides à l'état de mélange ou de dissolution.*

Cette expression est analogue à celle qui a été indiquée dans le cas où un seul des liquides est volatil : cette expression peut également se transformer en suivant la marche indiquée dans le cas précédent.

La chaleur interne de vaporisation d'un liquide est égale à la différence de la chaleur de vaporisation du liquide et de la chaleur externe de vaporisation du liquide. Si l'on assimile chacune des vapeurs à un gaz parfait, comme on l'a supposé précédemment, la loi de Mariotte est applicable à chacune des vapeurs. Alors la différence entre les chaleurs internes de vaporisation, qui figurent dans l'énoncé précédent, peut être remplacée par la différence entre les chaleurs de vaporisation.

L'expression de la chaleur de dissolution élémentaire s'exprime alors, d'une manière simple, en fonction des chaleurs de vaporisation de chacun des liquides évaporés et de la chaleur de vaporisation de la portion du mélange liquide soumis à l'évaporation.

On passe du phénomène élémentaire au phénomène fini en faisant la somme des chaleurs de dissolution élémentaires, et l'on arrive à l'énoncé suivant :

La chaleur absorbée par le mélange de deux liquides,

qui peuvent se dissoudre mutuellement, est égale à la différence entre la somme des quantités de chaleur nécessaires pour vaporiser séparément les deux liquides et la quantité de chaleur nécessaire pour vaporiser la dissolution.

Cet énoncé est l'extension au cas d'un mélange de deux liquides volatils de la formule donnée par M. Kirchhoff dans le cas d'un seul liquide volatil.

Lorsqu'un sel se dissout dans un liquide, la tension de la vapeur émise par la dissolution saturée est inférieure à la tension de la vapeur émise par le liquide pur à la même température. On explique souvent cette propriété en admettant que le sel exerce une action particulière sur la vapeur, en admettant l'existence d'une affinité du sel pour la vapeur : c'est une forme de langage qui ne peut évidemment rien apprendre. Le caractère propre de la Thermodynamique, c'est d'établir des corrélations entre des propriétés considérées autrefois comme indépendantes, et cela sans introduire aucune hypothèse relative, soit aux forces intérieures, soit au travail intérieur.

Les formules de M. Kirchhoff ont rattaché les phénomènes thermiques qui accompagnent la dissolution dans un liquide volatil aux tensions des vapeurs émises par le liquide et par la dissolution. Ces formules supposent que la compression isothermique d'une vapeur surchauffée et amenée ensuite au point de saturation ne soit accompagnée d'aucun travail intérieur sensible. La comparaison entre la théorie et l'expérience, dans les cas où cette comparaison a pu être effectuée, conduit à penser que le travail intérieur en question a une valeur très peu importante.

Lorsque deux liquides volatils peuvent se dissoudre mutuellement, l'expérience montre que la tension de vapeur du mélange est toujours inférieure à la somme des tensions de

vapeur des deux liquides considérés isolément. Immédiatement on a cherché l'explication de ce fait en faisant intervenir l'affinité de chaque liquide pour la vapeur de l'autre liquide. La Thermodynamique permet d'établir un lien, indépendant de toute hypothèse sur la constitution des corps, entre le phénomène thermique qui accompagne le mélange des deux liquides et la vaporisation des liquides ou de leur mélange. Il est nécessaire de rappeler à quelles conditions la formule de M. Kirchhoff peut s'étendre à ce dernier cas.

Il faut admettre tout d'abord que la compression isothermique de chacune des vapeurs, considérée isolément, ne soit accompagnée d'aucun travail intérieur sensible : c'est la condition relative au cas d'un seul liquide volatil. En outre, dans le cas de deux liquides volatils, il faut admettre que le mélange des vapeurs fournies par la dissolution se comporte comme un mélange de gaz et que, de plus, la formation ou la séparation d'un pareil mélange ne donne lieu à aucun phénomène thermique, sous pression constante.

L'expérience paraît favorable à cette conception des propriétés des vapeurs ; mais il serait intéressant de pouvoir confronter la théorie avec l'expérience, de pouvoir comparer la chaleur de dissolution calculée d'après la relation que l'on vient d'indiquer à la chaleur de dissolution mesurée directement. Dans le cas de deux liquides volatils, le calcul de la chaleur de dissolution présente des difficultés, que l'on peut regarder aujourd'hui comme des difficultés insurmontables.

Pour calculer la chaleur de dissolution, d'après la relation que l'on vient d'indiquer, il faut connaître la chaleur de vaporisation de chacun des liquides et la chaleur de vaporisation du mélange des deux liquides ou de la dissolution. Il n'y a pas de difficultés lorsqu'il s'agit de la vaporisation de chacun des liquides en particulier : il n'en est plus de même pour la vaporisation de leur mélange.

La tension de vapeur d'un mélange de deux liquides volatils dépend à la fois de la température et de la composition du mélange. En faisant varier, soit la température, soit la composition du mélange, l'observation permet de construire une Table à double entrée qui donne la tension de vapeur du mélange en fonction de la température et de la composition du mélange. Cette Table est indispensable pour calculer la chaleur de vaporisation du mélange : elle ne suffit pas.

La tension de vapeur d'un mélange en proportions connues et à une certaine température ne donne, en effet, aucun renseignement sur la composition de la vapeur émise par le mélange. Cette vapeur est, elle-même, un mélange de deux vapeurs; la composition de ce mélange de vapeurs dépend à la fois de la température et de la composition du mélange liquide. L'observation permettrait de construire une seconde Table à double entrée, qui ferait connaître la composition de la vapeur émise à chaque température par un mélange liquide de composition déterminée.

Ces ceux Tables sont également indispensables pour calculer la chaleur de vaporisation d'un mélange de deux liquides et pour en déduire, par suite, la valeur de la chaleur de dissolution. Si l'expérience a pu donner jusqu'à présent quelques données fort incomplètes sur la première Table, l'expérience n'a fourni jusqu'ici aucune donnée sur la seconde Table.

Faute de données expérimentales suffisantes, dans l'état actuel de nos connaissances, il est impossible de calculer la chaleur absorbée par la dissolution de deux liquides volatils; la comparaison entre le calcul et l'observation est actuellement impossible, d'une manière générale.

Il est toutefois un cas particulier, très simple, où le calcul n'offre aucune difficulté : c'est le cas où chacun des liquides

se vaporise, comme s'il était seul. La tension de la vapeur émise par le mélange est alors égale à la somme des tensions des vapeurs que les deux liquides émettent isolément à la même température.

Dans ce cas la chaleur de dissolution, évaluée d'après la relation indiquée précédemment, a une valeur nulle. Ce cas est réalisé par deux liquides qui se superposent sans se mélanger.

Les mélanges d'eau et de sulfure de carbone, d'eau et de chlorure de carbone, d'eau et de benzine offrent l'exemple de liquides volatils qui ne se dissolvent pas mutuellement : ces liquides se superposent par conséquent. D'après Magnus, la tension de la vapeur émise par le système des deux liquides est égale à la somme des tensions respectives des vapeurs des deux liquides à la même température.

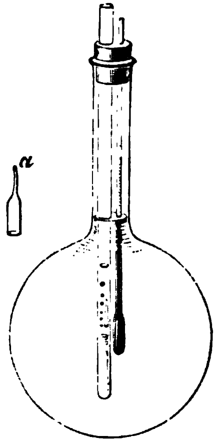
Regnault a fait un assez grand nombre d'observations par la méthode *statique* et par la méthode *dynamique*. Dans la première méthode on mesure la tension de la vapeur formée dans la chambre barométrique; dans la seconde méthode on observe la pression sous laquelle se produit l'ébullition du liquide.

Les expériences de Regnault, exécutées par la méthode statique, confirment la loi de Magnus. Regnault a reconnu que l'emploi de la méthode dynamique présente beaucoup d'irrégularités. On sait aujourd'hui que ces irrégularités correspondent à des retards d'ébullition, produits par l'absence des gaz nécessaires à la formation des vapeurs.

M. Gernez empêche les retards d'ébullition de se produire en introduisant dans le liquide une petite cloche de verre coupée obliquement (*fig.* 53); cette petite cloche amène, au contact du liquide, la provision d'air nécessaire pour produire une vaporisation régulière. D'après les expériences de M. Gernez, lorsque l'on introduit la petite cloche de verre à la surface de séparation du sulfure de carbone et de l'eau en superposition

dans un tube de verre, de telle façon que la cloche s'ouvre à la fois dans les deux liquides, l'ébullition se produit avec régularité à une température telle que la somme des tensions des deux vapeurs soit très sensiblement égale à la pression extérieure.

Fig. 53.



Lorsque deux liquides volatils suivent la loi de Magnus, la théorie indique que la chaleur de dissolution doit être nulle. Dans le cas des liquides superposés, il n'y a pas de dissolution ou de mélange des deux liquides.

§ 5.

Les gaz peuvent se dissoudre dans les liquides. La dissolution des gaz dans les liquides donne lieu à des phénomènes

thermiques : M. Kirchhoff a donné des formules qui permettent de calculer la quantité de chaleur absorbée par la dissolution ou la chaleur de dissolution d'un gaz dans un liquide. L'expression de la chaleur de dissolution dépend de la loi de solubilité.

Lorsque l'équilibre est établi entre le gaz dissous et le gaz non dissous, il existe un rapport constant entre le volume du gaz dissous, mesuré à la pression qu'exerce le gaz non dissous, et le volume du liquide : ce rapport, appelé *coefficient de solubilité,* dépend uniquement de la température ; il est indépendant de la pression exercée par le gaz non dissous.

La loi de solubilité des gaz dans les liquides doit être considérée comme une loi limite, analogue à la loi de Mariotte. D'après cette loi, une masse gazeuse, en contact avec un liquide dissolvant, se partage à l'état d'équilibre en deux parties : l'une est le gaz non dissous, l'autre partie ou le gaz dissous occupe, à la pression du gaz non dissous, un volume égal au volume du liquide multiplié par le coefficient de solubilité du gaz dans le liquide.

Par suite, à une certaine température, sous une certaine pression exercée par le gaz non dissous, la masse gazeuse en équilibre occupe un volume total égal au volume du gaz non dissous, augmenté d'un volume égal au volume du liquide multiplié par le coefficient de solubilité.

Le volume total de la masse gazeuse est exprimé en fonction de la pression et de la température par une relation analogue à celle qui a été indiquée à propos d'une masse constante de gaz (p. 47). Ici, dans le cas de la dissolution, le produit du volume total par la pression est proportionnel à la température absolue.

Supposons que le volume du gaz non dissous augmente d'une quantité infiniment petite à une température constante : on peut regarder le volume du liquide dissolvant comme n'é-

prouvant pas de variation sensible. La quantité de chaleur absorbée dans cette transformation élémentaire est égale au produit de l'accroissement de volume par la chaleur de dilatation.

La chaleur de dilatation est donnée par le théorème de Carnot; elle est égale au produit de trois facteurs : l'équivalent calorifique du travail, la température absolue et la limite du rapport de l'accroissement de la pression à l'accroissement de la température, lorsque la somme des volumes occupés par le liquide et par le gaz non dissous conserve une valeur constante. La chaleur de dilatation se déduit de la relation qui existe entre le volume total de la masse gazeuse, la pression du gaz non dissous et la température.

La transformation précédente est réversible. Au lieu de supposer un accroissement de volume du gaz non dissous, ou la mise en liberté d'une partie du gaz dissous, par suite d'une diminution de pression, on peut supposer, au contraire, que le volume du gaz non dissous diminue : alors une nouvelle quantité de gaz se dissout dans le liquide par suite d'un accroissement de la pression exercée par le gaz non dissous à la surface du liquide. La quantité de chaleur absorbée dans cette transformation élémentaire est égale à la quantité de chaleur absorbée dans la transformation précédente, changée de signe.

Le calcul conduit à la proposition suivante :

Si l'on néglige la variation de volume du dissolvant, la dissolution d'un gaz dans un liquide est accompagnée d'un dégagement de chaleur, lorsque le coefficient de solubilité du gaz décroît quand la température s'élève.

Cette proposition est réciproque.

En général, le coefficient de solubilité des gaz dans les liquides décroît à mesure que la température s'élève; la dissolution des gaz dans les liquides a lieu avec dégagement

de chaleur, d'après la théorie. Cette conclusion est conforme à l'observation.

On peut rapprocher de la dissolution des gaz dans les liquides, au point de vue des effets thermiques, la condensation des gaz par certains corps poreux.

La loi de solubilité d'un gaz dans un liquide, indiquée précédemment, peut s'énoncer d'une autre manière :

Les poids d'un même gaz dissous à la même température par un même volume liquide sont proportionnels aux pressions exercées par le gaz non dissous.

Lorsque le coefficient de solubilité diminue à mesure que la température s'élève, ce qui est le cas ordinaire, les poids d'un même gaz dissous à la même pression par un même volume liquide diminuent à mesure que la température s'élève.

M. Joulin a reconnu que le charbon de bois condense, à une même température, des poids d'oxygène, d'azote et d'hydrogène sensiblement proportionnels aux pressions de ces gaz. De plus le poids du gaz, condensé sous une même pression, diminue à mesure que la température s'élève.

On peut conclure, de la théorie précédente, que la condensation de l'oxygène, de l'azote et de l'hydrogène, par le charbon, a lieu avec dégagement de chaleur. Ce résultat de la théorie est conforme à l'observation.

Les phénomènes de dissolution ont été rapprochés depuis longtemps des changements d'état physique. La dissolution d'un corps solide dans un liquide a été comparée à la fusion; le dégagement d'un gaz dissous dans un liquide a été comparé à la vaporisation. Une solution sursaturée représente un état

analogue à celui d'un liquide surfondu; un corps peut conserver l'état liquide sans émettre de vapeurs; une solution gazeuse peut rester sursaturée : la présence d'une atmosphère de gaz au sein du liquide détermine la vaporisation du liquide ou le dégagement du gaz.

Dans tous les cas, la transformation est accompagnée d'un phénomène thermique. Dans la vaporisation et dans la fusion, la pression sous laquelle s'accomplit le changement d'état est une fonction de la température seule. Il n'en est plus de même pour la dissolution. La dissolution d'un corps solide dans un liquide, le mélange de deux liquides émettent des vapeurs dont la tension dépend à la fois de la température et de la composition de la dissolution; lorsqu'une solution gazeuse est en équilibre avec le gaz qui fait atmosphère au-dessus du liquide, la tension de ce gaz dépend à la fois de la température et de la composition de la solution gazeuse.

La quantité de chaleur mise en jeu dans la dissolution en général est liée, par la théorie de M. Kirchhoff, à la tension des vapeurs ou des gaz en équilibre avec la dissolution. La théorie de M. Kirchhoff a établi ainsi un lien nouveau entre des propriétés que l'on n'avait pas songé à rapprocher avant la Thermodynamique.

CHAPITRE XVI.

CYCLES IRRÉVERSIBLES.

Propriété fondamentale des cycles fermés irréversibles. — Cycles fermés irréversibles et isothermiques. — Application à la vaporisation et à la fusion. — Sens des changements d'état irréversibles. — Applications.

§ 1.

Un cycle est irréversible lorsque l'une des opérations du cycle est elle-même irréversible. Dans ce cas, les molécules ou les atomes du corps qui éprouve la transformation irréversible acquièrent des vitesses sensibles : ces vitesses résultent, en général, d'une différence finie entre la pression extérieure et la pression exercée par le corps.

Deux cas peuvent se présenter, en général : la pression extérieure, que nous désignerons par ϖ à un instant donné de la transformation irréversible, peut être inférieure ou supérieure à la pression p exercée au même instant par le corps qui éprouve la transformation irréversible.

On peut représenter facilement les transformations irréversibles, en imaginant un gaz contenu dans un cylindre fermé

par un piston : il suffit de supposer que l'effort appliqué au piston pour maintenir le gaz primitivement en équilibre éprouve une diminution brusque ou une augmentation brusque. Dans le premier cas, le gaz se précipite avec une certaine vitesse dans l'espace qui lui est livré; dans le second cas, le gaz est refoulé avec une certaine vitesse par le piston.

Considérons successivement ces deux modes de transformations irréversibles.

I. — Désignons par M_0 l'état initial du corps en équilibre, par M_1 l'état final du corps en équilibre. Désignons, en outre, par M l'état du corps à un certain instant de la transformation irréversible M_0M_1.

A l'état M le corps occupe un volume v, à une température absolue T; le corps exerce une pression p. En même temps le corps supporte une pression extérieure ϖ, que nous supposerons inférieure à p. La transformation irréversible M_0M_1 est entièrement définie, si l'on connaît à chaque instant deux variables, le volume v et la température T.

A cette transformation irréversible M_0M_1, nous pouvons associer une transformation réversible, définie de la manière suivante :

Le corps passe du même état initial M_0 au même état final M_1, de telle façon qu'à l'état M la pression extérieure ait pour valeur la pression p exercée par le corps. Cette dernière transformation sera réversible; nous l'appellerons, pour abréger, la transformation réversible *associée* de la transformation irréversible.

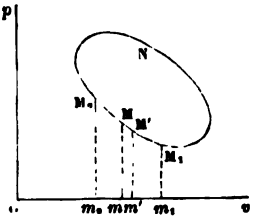
La transformation réversible associée M_0M_1 peut se représenter, d'après les conventions habituelles, en prenant pour abscisses d'un point figuratif les volumes, pour ordonnées de ce point les pressions. L'arc de courbe M_0M_1 (*fig.* 54) est l'arc

décrit par le point figuratif dans la transformation réversible associée.

La transformation irréversible et la transformation réversible associée absorbent des quantités de chaleur différentes, que nous allons comparer.

1° Considérons d'abord la transformation réversible associée M_0M_1 ; considérons, en particulier, la transformation élé-

Fig. 54.



mentaire MM′; le point M′ est supposé infiniment voisin du point M. La quantité de chaleur absorbée dans la transformation élémentaire réversible se compose de deux parties : la variation de la chaleur interne et la chaleur consommée en travail externe. Le travail externe élémentaire est représenté par l'aire du trapèze MM′*mm*′.

La transformation réversible associée M_0M_1 peut toujours être considérée comme faisant partie d'un cycle fermé et réversible $M_0M_1NM_0$. En divisant la quantité de chaleur absorbée dans chaque transformation élémentaire par la température absolue correspondante, la somme algébrique des quotients ainsi obtenus est nulle pour le cycle fermé et réversible. Cette propriété est la généralisation du théorème de Carnot, due à M. Clausius.

2° Considérons maintenant la transformation irréversible élémentaire MM′. La quantité de chaleur absorbée dans cette transformation élémentaire se compose de deux parties : la

variation de la chaleur interne et la chaleur consommée en travail externe.

La variation de la chaleur interne est la même que dans la transformation réversible associée : il n'en est pas de même du travail externe. La pression extérieure ϖ est plus petite que la pression p ou Mm; le travail externe élémentaire est inférieur à l'aire du trapèze $MM'mm'$. La quantité de chaleur absorbée dans la transformation irréversible élémentaire est inférieure à la quantité de chaleur absorbée dans la transformation réversible associée.

En partant de l'état initial M_0, on arrive par la transformation irréversible M_0M_1 à l'état final M_1. Supposons maintenant que l'on revienne à l'état initial en suivant la série d'opérations réversibles représentées par le contour M_1NM_0, de manière à fermer le cycle.

On a, en résumé, deux cycles fermés : l'un réversible $M_0M_1NM_0$, l'autre irréversible $M_0M_1NM_0$.

Ces deux cycles ont une partie commune M_0NM_1, composée d'opérations réversibles. Ces deux cycles ont une partie différente M_0MM_1; la quantité de chaleur absorbée dans une transformation élémentaire MM' irréversible est inférieure à la quantité de chaleur absorbée dans la transformation élémentaire réversible MM', associée à la première transformation élémentaire.

La somme algébrique des quotients obtenus, en divisant la chaleur de transformation élémentaire par la température absolue correspondante, est nulle pour le cycle fermé réversible. La somme analogue est négative pour le cycle fermé irréversible.

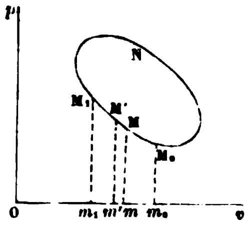
II. — Examinons maintenant le cas où la pression extérieure ϖ est supérieure à la pression p, qu'exerce le corps en

un point M de la transformation irréversible M_0M_1 (*fig.* 55). Dans cette transformation, le volume du corps diminue.

Conservons les notations précédentes, et considérons de même la transformation élémentaire irréversible MM′ et la transformation élémentaire réversible MM′, qui lui est associée.

1° Dans la transformation élémentaire MM′ réversible, la quantité de chaleur absorbée par le corps se compose de deux parties : la variation de la chaleur interne et la chaleur consommée en travail externe. Le travail externe élémen-

Fig. 55.



taire est ici négatif : il est représenté par l'aire MM′mm' prise négativement.

2° Dans la transformation élémentaire MM′ irréversible, la chaleur absorbée par le corps se compose de deux parties : la variation de la chaleur interne et la chaleur consommée en travail externe. La variation de la chaleur interne est la même que dans le cas précédent. Le travail externe est négatif, mais n'a plus la même valeur que dans la transformation associée.

La pression extérieure ϖ excède d'une quantité finie la pression p ou Mm; la valeur absolue du travail externe élémentaire dans la transformation MM′ est supérieure à la valeur absolue du travail externe élémentaire dans la transformation associée. Par suite, la quantité de chaleur absorbée

dans la transformation élémentaire irréversible MM′ est moindre que la quantité de chaleur absorbée dans la transformation associée.

Si l'on complète, soit la transformation réversible associée M_0M_1, soit la transformation irréversible M_0M_1 par un ensemble d'opérations M_1NM_0 réversibles, de manière à fermer le cycle dans les deux cas, on arrive au même résultat que précédemment.

On a ainsi cette propriété fondamentale des cycles irréversibles, signalée par M. Clausius (1) :

Si l'on divise la chaleur de transformation élémentaire par la température absolue correspondante, la somme algébrique de tous les quotients ainsi obtenus est négative pour un cycle fermé irréversible.

La somme analogue est nulle pour un cycle fermé réversible : c'est la généralisation du théorème de Carnot, donnée par M. Clausius.

Les cycles fermés irréversibles diffèrent ainsi des cycles fermés réversibles par une propriété fondamentale, qui peut servir de critérium, dans certains cas, pour décider si un cycle fermé est réversible ou irréversible. L'étude des cycles isothermiques en offre un exemple.

§ 2.

Lorsque toutes les opérations s'accomplissent à une température constante, le cycle est *isothermique*. Dans un cycle

(1) *Theorie mécanique de la chaleur,* t. I, p. 252; 1862.

fermé isothermique, la somme des quantités de chaleur absorbées dans les différentes transformations est nulle ou négative, selon que le cycle est réversible ou irréversible.

La quantité de chaleur absorbée dans une transformation se compose de deux parties : la variation de la chaleur interne et la chaleur consommée en travail externe. Pour tout cycle fermé, la variation de la chaleur interne est nulle. On a donc les deux propositions suivantes relatives aux cycles fermés isothermiques :

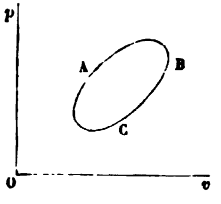
Pour tout cycle fermé isothermique réversible, le travail externe effectué est nul.

Pour tout cycle fermé isothermique irréversible, le travail externe effectué est négatif.

Cette propriété permet, dans certains cas, de décider, à la vue de la courbe décrite par le point figuratif, si un cercle fermé isothermique est réversible ou irréversible.

Supposons, par exemple, un cycle isothermique dans lequel le point figuratif décrit la courbe fermée ABC (*fig.* 56) ; l'aire

Fig. 56.

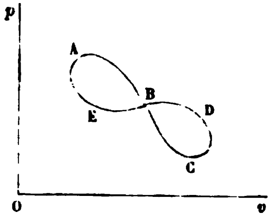


de la courbe fermée représente le travail externe effectué. Cette aire n'est pas nulle : le cycle fermé isothermique est irréversible. De plus le travail externe doit être négatif : le point figuratif doit se mouvoir nécessairement dans le sens ACB. Le mouvement du point figuratif dans le sens inverse ABC est impossible.

Prenons un autre exemple. Supposons que le point figuratif décrive une courbe formée de deux boucles (*fig.* 57). Si les aires des deux boucles ABE, BDC sont égales, le cycle fermé isothermique est réversible : le point figuratif peut se mouvoir indifféremment daus un sens ou dans le sens inverse.

Si les aires des deux boucles sont inégales, le cycle fermé isothermique est irréversible : le sens unique dans lequel le point figuratif peut se mouvoir est déterminé par la grandeur relative des aires des deux boucles. Si l'aire BCD est supérieure à l'aire ABE, le point figuratif peut se mouvoir uniquement dans le sens ABCDE; si l'aire BCD est, au contraire, inférieure à l'aire ABE, le point figuratif peut se mouvoir uniquement dans le sens inverse AEBDC.

Fig. 57.



Ces propriétés des cycles isothermiques trouvent leur application dans l'étude des changements d'état.

§ 3.

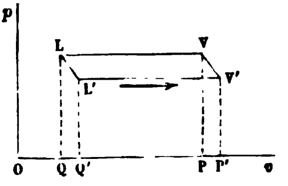
Un liquide peut se vaporiser à une certaine température sous une pression égale à la pression de la vapeur saturée;

inversement la vapeur saturée peut se liquéfier à la même température sous la même pression. Ainsi, à chaque température, sous une pression égale à la pression de la vapeur saturée, le changement d'état est un phénomène réversible.

Doit-on considérer le changement d'état comme réversible à chaque température sous une pression qui diffère de la tension de la vapeur saturée à cette température? C'est la question que nous allons examiner ([1]).

Considérons un liquide à une certaine température sous une pression égale à la pression de la vapeur saturée à cette température. Le point figuratif occupe le point L (*fig.* 58) : l'ordonnée LQ est la pression de la vapeur saturée.

Fig. 58.



Imaginons le cycle suivant d'opérations, effectuées à une température invariable :

1° On diminue la pression supportée par le liquide. Le point figuratif décrit une ligne LL' qui diffère peu d'une ligne parallèle à l'axe des pressions.

2° Le liquide se vaporise sous la nouvelle pression L'Q', inférieure à la pression de la vapeur saturée. Le point figuratif décrit la droite L'V' parallèle à l'axe des volumes.

3° On comprime la vapeur de manière à ramener la pression à la valeur primitive. Le point figuratif décrit la ligne V'V.

([1]) *Bulletin de la Société philomathique,* 6e série, t. XIII, p. 5, 11 et 49 (1876); 7e série, t. I, p. 39 (1877). — *Encyclopédie chimique,* t. I, 2e fascicule, p. 386.

4° La vapeur saturée se condense. Le point figuratif décrit la droite VL parallèle à l'axe des volumes.

Le cycle est fermé, isothermique; le travail externe est négatif : le cycle est irréversible. Les opérations 1, 3 et 4 sont réversibles; la deuxième opération est irréversible.

Le point figuratif peut décrire le chemin L′V′; il ne peut décrire le chemin inverse V′L′. La vapeur ne peut se condenser à l'état liquide sous une pression inférieure à la pression de la vapeur saturée pour la température considérée.

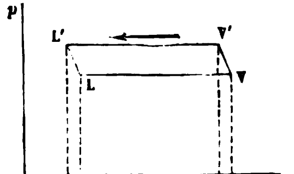
On a donc la proposition suivante :

A une température déterminée, un liquide peut se vaporiser sous une pression moindre que la pression de la vapeur saturée; l'opération inverse est impossible : la vapeur ne peut pas se liquéfier.

Imaginons un second cycle d'opérations, effectuées également à une température invariable, en partant du même état initial que dans le cycle précédent.

1° Le liquide se transforme en vapeur saturée. Le point figuratif décrit la droite LV (*fig.* 59) parallèle à l'axe des volumes.

Fig. 59.



2° La vapeur est comprimée. Le point figuratif décrit la ligne VV′; l'ordonnée V′P′ est la nouvelle pression, supérieure à la pression de la vapeur saturée.

3° La vapeur se condense sous cette nouvelle pression. Le point figuratif décrit la droite V′L′, parallèle à l'axe des volumes.

4° Le liquide est ramené à la pression initiale, de manière à fermer le cycle. Le point figuratif décrit la courbe L′L.

Le cycle est fermé, isothermique; le travail externe est négatif; le cycle est irréversible. Les opérations 1, 2 et 4 sont réversibles; la troisième opération est donc irréversible.

Le point figuratif peut décrire le chemin V′L′; il ne peut décrire le chemin inverse L′V′. Le liquide ne peut se vaporiser sous une pression supérieure à la tension de la vapeur saturée pour la température considérée.

On a donc la proposition suivante :

A une température déterminée, une vapeur peut se liquéfier sous une pression supérieure à la tension de la vapeur saturée émise par le liquide; l'opération inverse est impossible : le liquide ne peut pas se vaporiser.

§ 4.

Les propositions précédentes peuvent s'énoncer d'une autre manière. On peut représenter l'état d'un corps par la position d'un point figuratif, ayant pour abscisse la température du corps, pour ordonnée la pression supportée par le corps. La courbe AB (*fig.* 60) représente la relation qui existe entre la pression d'une vapeur saturée et la température : c'est la courbe des tensions de vapeur.

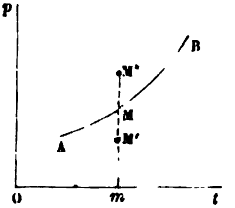
Considérons une température O*m*; menons par le point *m* une parallèle à l'axe des pressions. Le point figuratif peut oc-

cuper trois positions distinctes sur cette ligne : le point peut être situé sur la courbe, au-dessous de la courbe ou au-dessus de la courbe.

Lorsque le point M est sur la courbe des tensions de vapeur, la pression M*m* est la pression de la vapeur saturée à la température considérée. Sous cette pression, le liquide peut se transformer entièrement en vapeur saturée; cette transformation est réversible : la vapeur saturée peut se liquéfier.

Lorsque le point figuratif M est au-dessous de la courbe

Fig. 60.



des tensions de vapeur en M′, la pression M′*m* est inférieure à la pression de la vapeur saturée : le seul phénomène possible est la vaporisation du liquide.

Lorsque le point figuratif est au-dessus de la courbe des tensions de vapeur en M″, la pression M″*m* est supérieure à la tension de la vapeur saturée : le seul phénomène possible est la condensation de la vapeur.

Ainsi la courbe des tensions de vapeur divise le plan en deux régions, qui jouissent de propriétés bien distinctes :

1° *Au-dessous de la courbe des tensions de vapeur, le seul changement d'état possible est la vaporisation du liquide.*

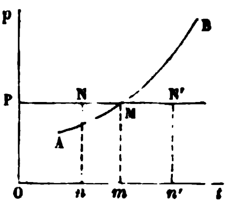
2° *Au-dessus de la courbe des tensions de vapeur, le seul changement d'état possible est la condensation de la vapeur.*

3° *La courbe des tensions de vapeur est le lieu des points du plan pour lesquels le changement d'état est réversible.*

Au lieu de considérer les phénomènes qui peuvent se produire à une température constante sous des pressions variables, examinons de même les phénomènes qui peuvent se produire sous une pression constante à des températures variables.

Prenons une ordonnée arbitraire OP (*fig.* 61) et menons

Fig. 61.



par le point P une parallèle à l'axe des températures, qui coupe la courbe des tensions de vapeur au point M. La température correspondante O*m* est la température d'ébullition du liquide sous la pression OP.

Lorsque le point figuratif est situé en N, à gauche du point M ou de la courbe des tensions de vapeur, la température est inférieure à la température d'ébullition; la condensation de la vapeur est le seul phénomène possible.

Lorsque le point figuratif est situé en N′, à droite du point M ou de la courbe des tensions de vapeur, la température est supérieure à la température d'ébullition; le seul phénomène possible est la vaporisation du liquide.

Lorsque le point figuratif est situé en M sur la courbe des tensions de vapeur ou à la température d'ébullition, le changement d'état est réversible : le liquide peut se vaporiser, la vapeur peut se liquéfier.

La température d'ébullition d'un liquide sous une pression déterminée jouit des propriétés suivantes :

1° *La température d'ébullition d'un liquide sous une*

pression déterminée est la seule température à laquelle le changement d'état soit réversible.

2° *La température d'ébullition d'un liquide sous une pression déterminée est la température minimum à laquelle la vaporisation du liquide puisse s'effectuer.*

3° *La température d'ébullition d'un liquide sous une pression déterminée est la température maximum à laquelle la condensation de la vapeur puisse se produire.*

Une remarque est ici nécessaire. La théorie des cycles fermés irréversibles, appliquée à la vaporisation, n'indique pas un phénomène nécessaire, mais seulement un phénomène possible pour un état déterminé du corps. Par exemple, lorsque la température du corps est supérieure à la température d'ébullition du liquide sous la pression que supporte le corps ou lorsque le point figuratif occupe la position N', la théorie précédente n'indique pas la vaporisation du liquide comme un phénomène nécessaire, mais comme le seul changement d'état possible.

Pour que ce changement d'état puisse s'opérer, certaines conditions sont nécessaires. Il faut d'abord fournir au liquide la chaleur nécessaire pour produire la vaporisation; mais cette condition nécessaire n'est pas suffisante. On sait aujourd'hui, d'après les recherches de M. Donny, que la vaporisation ne se produit pas dans le vide absolu, que la présence d'une atmosphère gazeuse est nécessaire à la vaporisation. L'existence des retards d'ébullition, produits par l'absence de gaz, n'implique aucune contradiction avec les propriétés précédentes.

La théorie des hygromètres condenseurs est une conséquence immédiate des propriétés précédentes.

La pression de la vapeur d'eau répandue dans l'air est supposée constante. Soit OP (*fig.* 61) cette pression; soit O*n'*

la température de l'air. A cette température la vapeur d'eau ne peut pas se condenser.

L'hygromètre est un appareil dont on peut abaisser la température à volonté. Supposons que l'on abaisse sa température; la condensation de la vapeur est impossible tant que la température est supérieure à Om. Lorsque la température devient égale ou inférieure à Om, la condensation de la vapeur est possible : l'hygromètre peut se recouvrir d'un dépôt de rosée.

Supposons que l'hygromètre soit à la température On; supposons que l'on élève progressivement la température de l'hygromètre. Tant que la température de l'instrument sera inférieure à Om, la vaporisation ne peut se produire. Lorsque la température devient égale ou supérieure à Om, la vaporisation devient possible : le dépôt de rosée peut disparaître.

La température Om, ou le point de rosée, est la température maximum à laquelle le dépôt de rosée puisse se produire; le point de rosée est la température minimum à laquelle le dépôt de rosée peut disparaître.

Au point de vue théorique, le point de rosée est la seule température à laquelle la rosée puisse se déposer ou disparaître. Il serait certainement fort difficile de déterminer le point de rosée d'après cette condition. Mais, si l'on a pu déterminer deux températures, telles que le dépôt de rosée ait lieu à l'une de ces températures, tandis que le dépôt de rosée disparaisse à l'autre température, on peut affirmer que le point de rosée est compris entre ces deux températures.

Lorsqu'un hygromètre condenseur, tel que l'hygromètre de Regnault, permet de resserrer les limites de température où l'on observe le dépôt de rosée et sa disparition, on peut déterminer avec précision le point de rosée.

Une autre conséquence des propriétés précédentes se rapporte aux méthodes calorimétriques qui servent à mesurer les chaleurs spécifiques des vapeurs surchauffées.

On fait arriver dans le calorimètre, par exemple, une vapeur surchauffée sous la pression de l'atmosphère. La question qui se pose en calorimétrie est la suivante : La vapeur surchauffée peut-elle se condenser à l'état liquide à une température supérieure à la température d'ébullition du liquide sous la pression considérée? ou bien la vapeur surchauffée se refroidit-elle dans le calorimètre jusqu'à la température d'ébullition du liquide, sous la pression qui règne dans le calorimètre, pour se liquéfier ensuite à cette température?

D'après les propriétés des cycles irréversibles, la vapeur surchauffée ne peut se condenser à une température supérieure à la température d'ébullition du liquide sous la pression qui règne à l'intérieur du calorimètre : la condensation de la vapeur ne peut s'effectuer qu'à la température d'ébullition. Cette propriété, admise implicitement dans la calorimétrie, est justifiée par les considérations précédentes.

§ 5.

La fusion présente une grande analogie avec la vaporisation : il y a toutefois une distinction à établir entre les deux phénomènes. La vaporisation a toujours lieu avec accroissement de volume : la fusion, au contraire, peut donner lieu, soit à un accroissement de volume, soit à une diminution de volume.

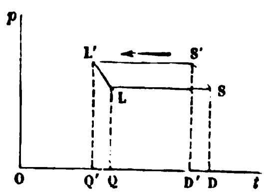
Lorsque le volume du liquide est supérieur au volume du

corps solide, à la même température, on peut appliquer immédiatement à la fusion ce que l'on vient de dire à propos de la vaporisation. C'est un simple changement de termes; il suffit de remplacer le mot *vaporisation* par le mot *fusion,* le mot *liquide* par le mot *solide,* le mot *vapeur* par le mot *liquide :* les conclusions restent les mêmes.

Lorsque le volume du liquide est inférieur au volume du solide, comme cela a lieu pour l'eau, il est nécessaire d'examiner en particulier les phénomènes qui peuvent se produire à une température déterminée sous une pression supérieure ou inférieure à la pression sous laquelle la fusion se produit à la température considérée.

Considérons le corps solide à une certaine température sous la pression à laquelle se produit la fusion à cette température. Le point figuratif occupe la position S (*fig.* 62); l'or-

Fig. 62.



donnée SD de ce point est la pression sous laquelle se produit la fusion à la température considérée.

Imaginons le cycle suivant d'opérations effectuées à la même température :

1° On comprime le corps solide. Le point figuratif décrit la ligne SS'.

2° Le corps solide fond sous la pression S'D'. Le point figu-

ratif décrit la ligne S'L', parallèle à l'axe des volumes.

3° On diminue la pression exercée sur le liquide, de manière à ramener la pression à sa valeur initiale. Le point figuratif décrit la ligne L'L.

4° Le liquide se solidifie sous la pression initiale. Le point figuratif décrit la ligne LS, parallèle à l'axe des volumes.

Le cycle est fermé, isothermique; le travail externe est négatif : le cycle est irréversible. Les opérations 1, 3 et 4 sont réversibles; la seconde opération est donc irréversible.

Le point figuratif peut décrire le chemin S'L'; il ne peut décrire le chemin inverse L'S'. Le liquide ne peut se solidifier sous une pression supérieure à la pression sous laquelle se produit la fusion à la température considérée.

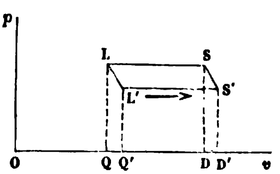
On a donc la proposition suivante :

A une température déterminée, le corps solide peut fondre sous une pression supérieure à la pression sous laquelle la fusion a lieu à cette température; l'opération inverse est impossible : le liquide ne peut pas se solidifier.

Imaginons un second cycle d'opérations, effectuées également à une température invariable, en partant du même état initial que dans le cycle précédent :

1° Le corps solide fond sous la pression SD (*fig.* 63). Le

Fig. 63.



point figuratif décrit la droite SL, parallèle à l'axe des pressions.

2° On diminue la pression exercée sur le liquide. Le point figuratif décrit la ligne LL'.

3° Le liquide se solidifie sous la nouvelle pression. Le point figuratif décrit la ligne L'S', parallèle à l'axe des volumes.

4° On comprime le corps solide, de manière à ramener la pression à la valeur initiale. Le point figuratif décrit la ligne S'S.

Le cycle est fermé, isothermique; le travail externe est négatif; le cycle est irréversible. Les opérations 1, 2 et 4 sont réversibles; la troisième opération est donc irréversible.

Le point figuratif peut décrire le chemin L'S'; il ne peut décrire le chemin inverse S'L'. Le solide ne peut fondre sous une pression inférieure à la pression sous laquelle se produit la fusion à la température considérée.

On a donc la proposition suivante :

A une température déterminée, le liquide peut se solidifier sous une pression inférieure à la pression sous laquelle la fusion a lieu à cette température; l'opération inverse est impossible : le corps solide ne peut pas fondre.

§ 6.

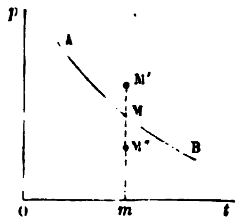
Les propositions précédentes peuvent s'énoncer d'une autre manière. On peut représenter l'état d'un corps par la position d'un point figuratif, ayant pour abscisse la température du corps, pour ordonnée la pression supportée par le corps. La courbe AB (*fig.* 64) représente la relation qui existe entre la température de fusion du corps et la pression sous laquelle se produit la fusion : cette courbe est la courbe de fusion du corps. Dans le cas actuel, la fusion a lieu avec diminution de

volume ; l'ordonnée de la courbe diminue lorsque la température s'élève.

Considérons une température Om; menons par le point m une parallèle à l'axe des pressions. Le point figuratif peut occuper trois positions distinctes sur cette ligne : ce point peut être situé sur la courbe, au-dessus de la courbe ou au-dessous de la courbe.

Lorsque le point M est sur la courbe de fusion, la pression Mm est la pression sous laquelle le corps solide fond à la

Fig. 64.



température considérée. Sous cette pression, le phénomène est réversible; le liquide peut se solidifier.

Lorsque le point figuratif est au-dessus de la courbe de fusion, en M', la pression M'm est supérieure à la pression Mm pour laquelle la fusion est un phénomène réversible : le seul phénomène possible est la fusion du corps solide.

Lorsque le point figuratif est au-dessous de la courbe de fusion, en M'', le seul phénomène possible est la solidification du liquide.

Ainsi, lorsque la fusion a lieu avec diminution de volume, la courbe de fusion divise le plan en deux régions qui jouissent de propriétés bien distinctes.

1° *Au-dessus de la courbe de fusion, le seul changement d'état possible est la fusion du corps solide.*

2° *Au-dessous de la courbe de fusion, le seul changement d'état possible est la solidification du liquide.*

3° *La courbe de fusion est le lieu des points du plan pour lesquels le changement d'état est réversible.*

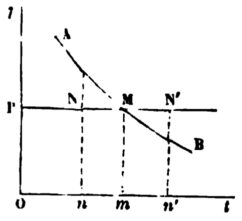
Lorsque la fusion a lieu avec accroissement de volume, la courbe de fusion divise également le plan en deux régions, qui jouissent de propriétés distinctes. Ces propriétés, qui résultent de l'étude de la vaporisation, sont les suivantes :

1° Au-dessous de la courbe de fusion, le seul changement d'état possible est la fusion du corps solide.

2° Au-dessus de la courbe de fusion, le seul changement d'état possible est la solidification du liquide.

Ces deux énoncés diffèrent des énoncés précédents en ce

Fig. 65.



que le mot *au-dessus* est remplacé par le mot *au-dessous* et réciproquement.

Au lieu de considérer les phénomènes qui peuvent se produire à une température constante sous des pressions variables, examinons de même les phénomènes qui peuvent se produire sous une pression constante à des températures variables.

Supposons que la fusion ait lieu avec diminution de volume. Prenons une ordonnée arbitraire OP (*fig.* 65) et me-

nons par le point P une parallèle à l'axe des températures, qui coupe la courbe de fusion au point M. La température correspondante Om est la température de fusion sous la pression OP.

Lorsque le point figuratif est situé en N, à gauche du point M ou de la courbe de fusion, la solidification est le seul phénomène possible.

Lorsque le point figuratif est situé en N', à droite du point M ou de la courbe de fusion, la fusion est le seul phénomène possible.

On peut remarquer ici que le sens dans lequel peut s'effectuer le changement d'état est indiqué par la même règle que dans le cas où la fusion a lieu avec accroissement de volume.

En effet, supposons le point N à gauche de la courbe de fusion. Lorsque la fusion a lieu avec accroissement de volume (*fig.* 61), le point N est au-dessus de la courbe de fusion; au contraire, lorsque la fusion a lieu avec diminution de volume (*fig.* 65), le point N est au-dessous de la courbe de fusion.

Supposons le point N' à droite de la courbe de fusion. Lorsque la fusion a lieu avec accroissement de volume (*fig.* 61), le point N' est au-dessous de la courbe de fusion; au contraire, lorsque la fusion a lieu avec diminution de volume (*fig.* 65), le point N' est au-dessus de la courbe de fusion.

Le sens dans lequel peuvent se produire les changements d'état irréversibles dans le cas de la fusion est donc déterminé par une règle unique, si, au lieu de considérer la position du point figuratif par rapport au point de la courbe de fusion ayant même abscisse, on considère au contraire la position du point figuratif par rapport au point de la courbe de fusion ayant même ordonnée que le point figuratif.

En général, *à gauche de la courbe de fusion, le seul chan-*

gement d'état possible est la solidification; à droite de la courbe de fusion, le seul changement d'état possible est la fusion.

La solidification a lieu avec dégagement de chaleur; la fusion a lieu avec absorption de chaleur. Par suite, à gauche de la courbe de fusion, le seul changement d'état possible a lieu avec dégagement de chaleur; à droite de la courbe de fusion, le seul changement d'état possible a lieu avec absorption de chaleur.

La condensation des vapeurs dégage de la chaleur, la vaporisation absorbe de la chaleur; les phénomènes qui peuvent se produire à gauche et à droite de la courbe des tensions de vapeur ont également lieu, soit avec dégagement de chaleur, soit avec absorption de chaleur.

Si l'on compare ainsi la fusion à la vaporisation, on peut résumer tout ce qui a rapport au sens dans lequel peut s'effectuer un changement d'état irréversible, au moyen d'une règle unique, qui s'applique à la fois à la vaporisation et à la fusion.

A une température déterminée, tout changement d'état réversible, vaporisation ou fusion, s'accomplit sous une pression déterminée. Si l'on prend pour abscisses les températures, pour ordonnées les pressions sous lesquelles le changement d'état est réversible à ces températures, la courbe ainsi définie, courbe de tensions de vapeur ou courbe de fusion, est la courbe des changements d'état réversibles ou, pour abréger, la *courbe de réversibilité.*

Le sens dans lequel peut s'effectuer un changement d'état irréversible est déterminé par les règles suivantes :

1° *A gauche de la courbe de réversibilité, le seul changement d'état possible est celui qui a lieu avec dégagement de chaleur.*

2° *A droite de la courbe de réversibilité, le seul changement d'état possible est celui qui a lieu avec absorption de chaleur.*

On retrouve, à propos de la fusion, des propriétés analogues à celles qui ont été indiquées précédemment à propos de la vaporisation.

Ainsi, l'on est conduit à définir la température de fusion de la manière suivante :

La température de fusion sous une pression déterminée est la température à laquelle la fusion est un phénomène réversible sous cette pression.

Sous la même pression, le corps peut conserver l'état liquide à une température inférieure au point de fusion ; c'est le phénomène de la surfusion. Le liquide en surfusion peut se solidifier ; c'est ce qui arrive lorsque l'on projette dans le liquide en surfusion un fragment du corps solide.

La solidification, sous une pression donnée, ne peut avoir lieu à une température supérieure au point de fusion, qui correspond à la pression considérée. La température de fusion jouit de la propriété suivante :

La température de fusion sous une pression déterminée est la température maximum à laquelle le liquide peut se solidifier sous la pression considérée.

Cette propriété peut servir à expliquer la méthode très précise, imaginée par M. Gernez, pour déterminer la température de fusion d'un corps solide.

On fond le corps solide et on laisse refroidir le liquide résultant de la fusion. On projette dans le liquide un fragment du corps solide. Si la solidification se produit, la tem-

pérature du liquide est inférieure à la température de fusion. Il est donc possible d'approcher de la température de fusion avec toute l'exactitude que comporte la mesure la plus précise des températures.

La méthode, imaginée par M. Gernez, pour déterminer la température de fusion des corps solides, offre ainsi la plus grande analogie avec la méthode employée en hygrométrie pour déterminer le point de rosée au moyen des hygromètres condenseurs.

M. Gernez a pu élucider, au moyen de cette méthode, les questions qui se rattachent à la température de fusion du soufre. La température de fusion du soufre dépend non seulement de l'état particulier du soufre, mais encore de l'état antérieur du soufre, de la température à laquelle le soufre a été primitivement porté.

Une autre conséquence des propriétés précédentes se rapporte aux méthodes calorimétriques qui servent à mesurer la chaleur de fusion d'un corps solide.

On plonge dans le calorimètre, par exemple, un corps solide à une température initiale inférieure à la température de fusion du corps solide. La question qui se pose en calorimétrie est la suivante : Le corps solide peut-il fondre dans le calorimètre à une température inférieure au point de fusion? ou bien le corps solide se réchauffe-t-il dans le calorimètre jusqu'au point de fusion, pour fondre ensuite à cette température?

D'après les propriétés des cycles irréversibles, le corps solide ne peut fondre à une température inférieure au point de fusion : la fusion ne peut se produire qu'au point de fusion. Cette

propriété, admise implicitement dans la calorimétrie, est justifiée par les considérations précédentes.

La théorie des cycles irréversibles peut servir ainsi, dans une certaine mesure, à compléter l'étude des changements d'état.

Le point d'ébullition d'un liquide, le point de fusion d'un corps solide sont des températures nettement définies par la condition de réversibilité des phénomènes. En dehors des conditions de réversibilité, il est facile de prévoir le sens dans lequel peut seul s'effectuer le changement d'état. On retrouve ainsi, par des considérations théoriques, des résultats conformes à l'observation; on peut justifier certaines propriétés admises implicitement dans l'hygrométrie, dans la détermination du point de fusion des corps solides et dans la calorimétrie.

CHAPITRE XVII.

CYCLES IRRÉVERSIBLES.

(Suite.)

Vaporisation d'un même corps à l'état solide et à l'état liquide. — Triple point. — Différence de tensions des vapeurs émises par un même corps, à la même température, sous deux états. — Différence des températures de fusion d'un corps solide sous deux états. — Dissolution : un liquide volatil ou plusieurs liquides volatils.

§ 1.

Un corps peut exister à la même température, à l'état solide et à l'état liquide. A chacun de ces états, correspondent des valeurs particulières des constantes physiques : densités, coefficients de dilatation, chaleurs spécifiques. En est-il de même pour les tensions de vapeur? Les vapeurs émises par l'eau liquide et par la glace à zéro, par exemple, ont-elles même tension ou des tensions différentes?

On doit à Regnault une série de recherches *entreprises, afin de décider si l'état solide ou liquide des corps exerce une influence sur la force élastique des vapeurs qu'ils émettent*

dans le vide à la même température. L'étude de l'eau, de l'hydrocarbure de brome, de la benzine, a conduit l'éminent physicien à cette conclusion :

» On est donc conduit à admettre que *les forces moléculaires, qui déterminent la solidification d'une substance, n'exercent pas d'influence sensible sur la tension de sa vapeur dans le vide;* ou, plus exactement, *si une influence de ce genre existe, les variations qu'elle produit sont tellement petites, qu'elles n'ont pu être constatées d'une manière certaine dans mes expériences.* »

L'acide acétique a présenté toutefois une exception. Lorsque cet acide a été débarrassé de l'eau de cristallisation par une simple distillation, les tensions de vapeur de l'acide liquide sont plus faibles que les tensions de vapeur de l'acide solide, à température égale. Lorsque l'acide acétique a été distillé sur l'acide phosphorique anhydre, l'inverse a lieu : les tensions de vapeur de l'acide liquide sont plus fortes que les tensions de vapeur de l'acide solide à température égale. Regnault explique cette anomalie par la présence d'une très petite quantité de matières étrangères ; il fait remarquer que l'acide acétique, dans le premier cas, peut retenir une petite quantité d'eau, et que l'acide acétique, dans le second cas, peut être mélangé d'une petite quantité d'acétone.

Les expériences faites sur le chlorure de cyanogène et le chlorure de carbone n'ont pas indiqué de différences sensibles entre les tensions de vapeur de ces deux corps, sous les deux états à la même température. Regnault termine ainsi ses recherches :

« En résumé, mes expériences prouvent que le passage d'un corps de l'état solide à l'état liquide ne produit aucun changement appréciable dans la courbe des forces élastiques de sa vapeur; cette courbe conserve une parfaite régularité avant et après la transformation. »

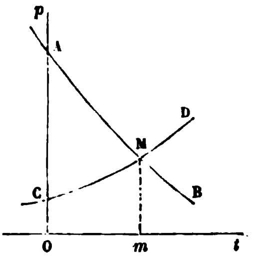
Peut-on concilier avec les principes de la Thermodynamique l'égalité de tension des vapeurs émises à la même température par un corps à l'état solide et à l'état liquide? C'est la question que nous allons examiner, en prenant comme exemple l'eau liquide et la glace [1].

§ 2.

Admettons d'abord une égalité complète entre les tensions des deux vapeurs, et voyons à quelles conséquences conduit cette identité entre les deux vapeurs.

I. Prenons pour abscisses les températures centigrades, pour ordonnées les pressions. La courbe de fusion de la glace est représentée en AB (*fig.* 66); l'ordonnée OA est la pression

Fig. 66.



sous laquelle fond la glace à zéro, c'est-à-dire la pression de

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. I, p. 343; 1874. — *Bulletin de la Société philomathique*, 6e série, t. XII, p. 38 (1875) t. XIII, p. 60 (1876); 7e série, t. I, p. 7 (1876); t. II, p. 247 (1878); t. III, p. 233 (1879). — *Encyclopédie chimique*, t. I, 2e fasc., p. 400.

l'atmosphère. La courbe CD est la courbe des tensions de vapeur, commune à l'eau liquide et à la glace, d'après l'hypothèse que nous examinons : l'ordonnée OC est la tension de la vapeur émise par l'eau sous les deux états à zéro.

Considérons primitivement l'eau liquide à zéro sous la pression OC de sa vapeur, et imaginons le cycle suivant d'opérations effectuées sous la pression constante OC et à la température invariable zéro :

1° L'eau liquide se solidifie;

2° La glace se vaporise à l'état de vapeur saturée;

3° La vapeur se condense à l'état liquide.

Le cycle est fermé, isothermique. La pression est constante, le travail extérieur est nul, le cycle est réversible.

La deuxième opération et la troisième opération sont réversibles : le point figuratif C est sur la courbe des tensions de vapeur. Au contraire, la première opération n'est pas réversible; le point figuratif est au-dessous de la courbe de fusion de la glace; l'eau liquide peut se solidifier, mais la transformation inverse est impossible : *la glace ne peut pas fondre*.

Si l'on admet que l'eau liquide et la glace émettent à zéro des vapeurs ayant la même tension, on arrive à un résultat en contradiction formelle avec les propriétés établies précédemment à propos des changements d'état irréversibles.

Cette conclusion n'est pas particulière à la température zéro; elle s'applique à toute température inférieure à la température de fusion de la glace, sous une pression égale à la tension de la vapeur d'eau. La courbe des tensions de la vapeur d'eau coupe la courbe de fusion de la glace au point M, qui a pour abscisse Om. Le raisonnement précédent s'applique à toute température inférieure à Om; à chacune de ces températures, sous une pression égale à la pression de la vapeur d'eau, la solidification de l'eau n'est pas un phénomène réversible.

Au contraire, lorsque le point figuratif occupe la position M, tous les changements d'état sont réversibles. Examinons ce qui arrive lorsque les opérations précédentes s'accomplissent dans ces conditions particulières de réversibilité.

II. Imaginons le cycle suivant d'opérations effectuées à la température invariable O*m* sous la pression M*m*, en partant, comme précédemment, de l'eau prise à l'état liquide, comme état initial :

1° L'eau liquide se solidifie;

2° La glace se vaporise à l'état de vapeur saturée;

3° La vapeur se condense à l'état liquide.

Le cycle est fermé, isothermique et réversible; par conséquent la somme algébrique des quantités de chaleur absorbées dans ces trois opérations est nulle, d'après l'extension du théorème de Carnot.

Évaluons les quantités de chaleur absorbées dans ces trois opérations par un kilogramme d'eau.

1° Dans la première opération, l'eau dégage une quantité de chaleur égale à la chaleur de fusion de la glace à la température O*m* sous la pression M*m*. Si l'on appelle Q la chaleur de fusion de la glace dans ces conditions, la quantité de chaleur absorbée dans la première opération est la quantité de chaleur Q prise négativement.

2° Dans la seconde opération, la glace absorbe en se vaporisant une quantité de chaleur L.

3° Dans la troisième opération, la vapeur, en se condensant à l'état liquide, dégage une quantité de chaleur égale à la chaleur de vaporisation de l'eau liquide. Si l'on désigne par L′ la chaleur de vaporisation de l'eau liquide, la quantité de chaleur absorbée dans la troisième opération est la quantité de chaleur L′ prise négativement.

La somme algébrique des quantités de chaleur absorbées dans les trois opérations est nulle ; par suite, la chaleur de fusion de la glace Q est égale à la différence qui existe entre la chaleur de vaporisation de la glace L et la chaleur de vaporisation de l'eau liquide L'.

Le théorème de Carnot donne les chaleurs de vaporisation de l'eau liquide et de la glace. Le volume de la glace est supérieur à celui de l'eau liquide. D'après le théorème de Carnot, si les courbes de tension de vapeur de l'eau liquide et de la glace sont confondues, la chaleur de vaporisation de la glace est inférieure à la chaleur de vaporisation de l'eau liquide.

La chaleur de fusion de la glace, calculée d'après les chaleurs de vaporisation de la glace et de l'eau liquide, serait alors *négative*. L'hypothèse qui consiste à admettre l'identité des tensions de vapeur de la glace et de l'eau liquide conduit encore à une conclusion inadmissible.

La contradiction que l'on rencontre ici se présente sous une forme encore plus saisissante, si l'on compare les expressions des chaleurs de vaporisation de la glace et de l'eau liquide données par le théorème de Carnot à l'expression de la chaleur de fusion de la glace donnée également par le théorème de Carnot. On arrive immédiatement à la proposition suivante :

Si l'on admet que les courbes de tensions de vapeur de la glace et de l'eau liquide soient confondues, la courbe commune aux deux tensions de vapeur doit avoir même tangente que la courbe de fusion au point d'intersection des deux courbes.

L'ordonnée de la courbe des tensions de vapeur croît à mesure que la température s'élève ; la pression sous laquelle s'accomplit la fusion diminue à mesure que la température s'élève. La courbe des tensions de vapeur et la courbe de fu-

sion ne peuvent donc avoir même tangente au point d'intersection des deux courbes.

III. La considération des chaleurs spécifiques des vapeurs saturées conduit à la même conclusion.

Si l'on admet l'identité complète des vapeurs émises à la même température par la glace et par l'eau liquide, la chaleur spécifique de la vapeur saturée émise par la glace doit être identique à la chaleur spécifique de la vapeur saturée émise par l'eau liquide à la même température.

La chaleur spécifique d'une vapeur saturée est liée, comme on l'a vu précédemment, à la température, à la chaleur de vaporisation et à la chaleur spécifique du corps qui émet la vapeur, en supposant le corps soumis à une pression constamment égale à la pression de la vapeur saturée.

Dans l'hypothèse de l'identité des deux vapeurs, si l'on néglige les volumes occupés par la glace et par l'eau liquide devant le volume de la vapeur, la chaleur de vaporisation de la glace est égale à la chaleur de vaporisation de l'eau liquide à la même température. On arrive donc à la proposition suivante : à la même température, la chaleur spécifique de la glace maintenue sous une pression égale à la pression de la vapeur d'eau saturée est égale à la chaleur spécifique de l'eau liquide maintenue également sous une pression égale à la pression de la vapeur d'eau saturée.

Ces deux chaleurs spécifiques particulières peuvent s'évaluer, comme on l'a vu (p. 250) en fonction des chaleurs spécifiques sous pression constante : elles en diffèrent à peine. La proposition précédente revient donc à celle-ci : la chaleur spécifique de la glace sous pression constante est sensiblement égale à la chaleur spécifique de l'eau sous pression constante.

La chaleur spécifique de l'eau liquide sous la pression de

l'atmosphère est prise pour unité dans la calorimétrie; la chaleur spécifique de la glace sous la pression de l'atmosphère est inférieure à la moitié de la chaleur spécifique de l'eau liquide.

L'hypothèse de l'identité entre les vapeurs émises par l'eau liquide et par la glace à une même température conduit encore ici à un résultat inadmissible.

On a considéré les expériences de Regnault comme décisives, malgré la réserve des conclusions de Regnault, et l'on a admis l'identité des tensions des vapeurs émises à la même température par un même corps à l'état solide et à l'état liquide. Les considérations empruntées à la Thermodynamique conduisent à une conclusion complètement opposée, au moins dans le cas particulier de l'eau.

Si l'on admet que les tensions des deux vapeurs soient inégales, deux questions se posent nécessairement :

Quelle est la plus grande des deux tensions de vapeur?

Quelle est la différence entre les deux tensions de vapeur?

§ 3.

M. J. Thomson a été conduit, par la discussion des expériences de Regnault, à reconnaître l'existence de deux courbes distinctes de tensions de vapeur pour la glace et pour l'eau liquide. Les écarts entre les deux tensions de vapeur à une même température sont tellement faibles qu'il paraît difficile d'appuyer sur les expériences de Regnault l'opinion qui consiste à admettre une inégalité entre les deux tensions de vapeurs : Regnault n'avait pas cru devoir admettre cette inégalité d'après ses expériences.

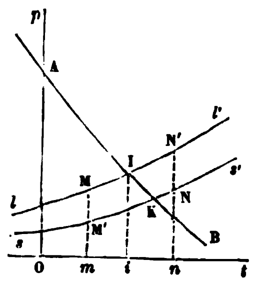
En tout cas, M. J. Thomson a déduit de la discussion des expériences de Regnault une propriété importante. Il est arrivé à ce résultat, que les deux courbes de tensions de vapeur et la courbe de fusion de la glace doivent se couper en un même point, qu'il a désigné sous le nom de *triple point* (¹).

L'existence du triple point paraît difficile à établir par l'expérience; mais elle résulte de l'application des principes de la Thermodynamique.

Les courbes de tensions de vapeur de l'eau liquide et de la glace sont distinctes; il s'agit de démontrer que ces deux courbes se coupent sur la ligne de fusion.

Dans la *fig.* 67, la ligne AB est la courbe de fusion de la

Fig. 67.



glace; la ligne ll' est la courbe des tensions de vapeur de l'eau liquide; la ligne ss' est la courbe des tensions de vapeur de la glace. Ces deux courbes ll' et ss' rencontrent la courbe de fusion aux points I et K; il s'agit de démontrer que ces points sont confondus.

Considérons un point M de la portion de courbe lI. Ce

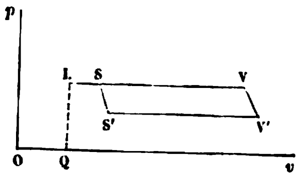
(¹) *Philosophical Magazine*, t. XLVII, p. 447; 1874.

point définit un état particulier de l'eau liquide : la pression est l'ordonnée M*m* de la courbe de tensions de vapeur *ll'* ; la température est l'abscisse O*m* du point M. Cet état particulier est l'état initial.

Si l'on prend pour coordonnées les volumes et les pressions, l'état initial est représenté par la position du point figuratif L (*fig.* 68) ; l'ordonnée LQ de ce point est égale à la pression M*m* de la figure précédente ; le volume du liquide OQ est arbitraire.

On ne sait rien *a priori* sur la position relative des deux

Fig. 68.



courbes de tensions de vapeur *ll'* et *ss'*. Nous supposerons d'abord que la tension M*m* de la vapeur émise par l'eau liquide soit supérieure à la tension M*m* de la vapeur émise par la glace à la température O*m*.

Imaginons le cycle suivant d'opérations effectuées à température constante :

1° L'eau liquide se solidifie sous la pression initiale. Le point figuratif décrit la droite LS parallèle à l'axe des volumes.

2° On diminue la pression supportée par la glace, de manière que la pression devienne égale à la pression de la vapeur saturée émise par la glace à la température considérée. Le point figuratif décrit le chemin SS'.

3° La glace se vaporise à l'état de vapeur saturée. Le point figuratif décrit la ligne S'V', parallèle à l'axe des volumes.

4° On comprime la vapeur, et on la ramène à la pression initiale. Le point figuratif parcourt le chemin V'V.

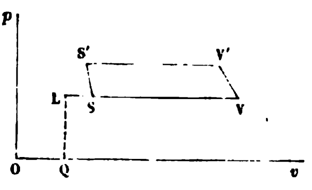
5° La vapeur se condense à l'état liquide sous la pression initiale. Le point figuratif décrit la droite VL, parallèle à l'axe des volumes.

Le cycle est fermé et isothermique. La première opération, la solidification de l'eau, est un phénomène irréversible, parce que le point M (*fig.* 67) est à gauche de la courbe de fusion AB. Le cycle est irréversible; le travail externe doit être négatif. Cette condition est remplie sur la *fig.* 68, où l'on a supposé la pression de la vapeur émise par la glace inférieure à la pression de la vapeur émise par l'eau liquide à la même température.

Supposons, au contraire, que la tension de la vapeur émise par la glace soit supérieure à la tension de la vapeur émise par l'eau liquide à la même température O*m*. Conservons les mêmes notations. Le même cycle d'opérations est représenté par la *fig.* 69.

1° L'eau liquide se solidifie sous la pression initiale. Le

Fig. 69.



point figuratif décrit la droite LS parallèle à l'axe des volumes.

2° On augmente la pression supportée par la glace, de manière que la pression devienne égale à la pression de la vapeur saturée émise par la glace à la température considérée. Le point figuratif parcourt le chemin SS'.

3° La glace se vaporise à l'état de vapeur saturée. Le point figuratif décrit la droite S'V', parallèle à l'axe des volumes.

4° On détend la vapeur à température constante, et on la ramène à la pression initiale. Le point figuratif parcourt le chemin V′V.

5° La vapeur se condense à l'état liquide sous la pression initiale. Le point figuratif décrit la droite VL parallèle à l'axe des volumes.

Le cycle fermé LSS′V′VL est *a priori* irréversible, puisque la première opération est irréversible. Le cycle est isothermique : le travail externe doit être négatif. Au contraire, sur la *fig.* 69, le travail externe est positif. Cette figure est donc inadmissible.

Pour la position du point M (*fig.* 67) qui définit l'état initial, la tension de la vapeur émise par l'eau liquide est supérieure à la tension de la vapeur émise par la glace, l'ordonnée M*m* est supérieure à l'ordonnée M′*m*. La portion de courbe *ll′*, relative à l'eau liquide, est située au-dessus de la portion de courbe *ss′* correspondante relative à la glace, dans la région du plan qui s'étend à gauche de la courbe de fusion AB.

Passons maintenant de l'autre côté de la courbe de fusion. Considérons un point N de la portion de courbe K*s′* relative à la glace. Ce point définit un état particulier de la glace : la pression est l'ordonnée N*n* de la courbe des tensions de vapeur *ss′*; la température est l'abscisse O*n* du point N. Cet état particulier est l'état initial.

Si l'on prend pour coordonnées les volumes et les pressions, l'état initial est représenté par la position du point figuratif S (*fig.* 70). L'ordonnée SD de ce point est la tension de vapeur de la glace; elle est égale à l'ordonnée N*n* de la *fig.* 70. Le volume de la glace OD est arbitraire.

On ne sait rien *a priori* sur la position relative des deux courbes de tensions de vapeur *ll′* et *ss′*. Nous supposerons d'a-

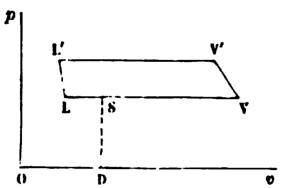
bord que la tension Nn de la vapeur émise par la glace soit inférieure à la tension de la vapeur N$'n$ émise par l'eau liquide à la même température.

Imaginons le cycle suivant d'opérations effectuées à température constante.

1° La glace fond. Le point figuratif décrit la droite SL, parallèle à l'axe des volumes.

2° L'eau liquide est amenée à une pression égale à la tension de sa vapeur saturée; cette pression est supposée supérieure

Fig. 70.



à la pression de la vapeur saturée émise par la glace à la même température. Le point figuratif décrit le chemin LL'.

3° L'eau liquide se vaporise à l'état de saturation. Le point figuratif décrit la droite L'V', parallèle à l'axe des volumes.

4° On détend la vapeur à température constante de manière à ramener la pression à sa valeur initiale. Le point figuratif décrit le chemin V'V.

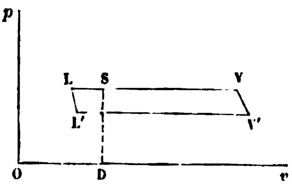
5° La vapeur se condense à l'état solide. Le point figuratif décrit la ligne VS, prolongement de la ligne SL.

Le cycle SLL'V'VS est fermé et isothermique. La première opération est irréversible; le point N (*fig.* 67) est à droite de la courbe de fusion de la glace. Le cycle est irréversible; le travail externe doit être négatif. Cette condition n'est pas remplie sur la *fig.* 70, où l'on a supposé la tension de la vapeur émise par la glace inférieure à la tension de la vapeur émise par l'eau liquide à la même température.

Supposons, au contraire, que la tension de la vapeur émise par la glace soit inférieure à la tension de la vapeur émise par l'eau liquide à la même température O*n*. Conservons les mêmes notations. Le même cycle d'opérations est représenté par la *fig.* 71.

Le cycle fermé SLL′V′VS est *a priori* irréversible, puisque la première opération est irréversible. Le cycle est isothermique : le travail externe doit être négatif. Cette condition est remplie sur la *fig.* 71. Cette figure est donc admissible.

Fig. 71.



Pour la position du point N (*fig.* 67) qui définit l'état initial, la tension de la vapeur émise par la glace est supérieure à la tension de la vapeur émise par l'eau liquide; l'ordonnée N*n* est supérieure à l'ordonnée N′*n*. La portion de courbe K*s*′, relative à la glace, est située au-dessus de la portion de courbe correspondante I*l*′, relative à l'eau liquide.

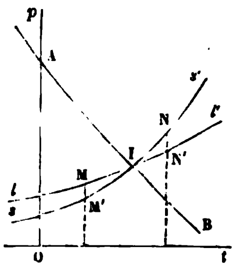
Si l'on rapproche ce résultat du précédent, les deux courbes de tensions de vapeur doivent satisfaire aux conditions suivantes : à gauche de la courbe de fusion, la courbe des tensions de vapeur de l'eau liquide doit être située au-dessus de la courbe relative à la glace; à droite de la courbe de fusion, la courbe des tensions de vapeur de la glace doit être située au-dessus de la courbe relative à l'eau liquide.

Cette double condition ne peut être remplie, que si les

deux courbes de tensions de vapeurs se coupent en un point de la courbe de fusion.

Lorsque l'on a tracé la *fig.* 67, on ne savait rien sur la position relative des deux courbes de tensions de vapeurs ll' et ss'. La théorie précédente détermine la position relative de ces deux courbes. La *fig.* 67 doit être rectifiée et remplacée par la *fig.* 72 : le point I, situé à l'intersection de la courbe

Fig. 72.



de fusion AB et des deux courbes de tensions de vapeurs ll' et ss', est le triple point.

La démonstration de l'existence du triple point que l'on vient de donner suppose, dans la deuxième partie, que la glace puisse exister à droite de la courbe de fusion, ou, en d'autres termes, que la glace puisse éprouver un retard à la fusion analogue au retard qu'éprouve l'eau liquide à la solidification. Ce dernier retard ou la surfusion est un phénomène aujourd'hui très connu; on pourrait élever des doutes sur l'existence des retards à la fusion : ce doute rejaillirait sur l'exactitude de la démonstration précédente, ou au moins sur l'exactitude de la deuxième partie de la démonstration.

On peut démontrer l'existence du triple point, sans qu'il soit nécessaire de recourir à la seconde partie de la démon-

stration, sans qu'il soit nécessaire d'admettre l'existence d'un retard à la fusion.

Si l'on exclut la possibilité de ce retard, comme un fait douteux, la *fig.* 67 doit être modifiée en supprimant la portion de courbe Ks' relative à la vapeur émise par la glace. Nous avons alors sur cette figure la courbe de fusion de la glace AB, la courbe des tensions de vapeur de l'eau liquide qui coupe la courbe de fusion au point I, et la courbe sK des tensions de vapeur de la glace, qui s'arrête à la courbe de fusion au point K. La courbe sK est au-dessous de la courbe lI; cela résulte de la première partie de la démonstration précédente.

Prenons le point I pour représenter l'état initial. L'ordonnée Ii de ce point est la pression initiale, l'abscisse Oi est la température initiale.

Considérons la glace à cet état initial et imaginons le cycle suivant d'opérations, effectuées à la pression constante Ii et à la température constante Oi :

1° La glace fond.

2° L'eau liquide passe à l'état de vapeur saturée.

3° La vapeur d'eau se condense à l'état de glace. La possibilité de cette dernière opération résulte de ce que le point I est situé au-dessus de la courbe de vaporisation de la glace.

Le cycle est fermé et isothermique. La pression est constante dans toutes les opérations : le cycle est réversible.

La première opération est réversible, puisque le point I est sur la courbe de fusion de la glace.

La seconde opération est réversible, puisque le point I est sur la courbe des tensions de vapeur de l'eau liquide.

Le cycle est réversible : la troisième opération doit aussi être réversible. Cela exige que le point I soit situé sur la courbe de vaporisation de la glace : cela exige, en d'autres

termes, que la courbe de vaporisation de la glace passe au point I.

Le cycle précédent est fermé, isothermique, réversible ; de plus toutes les opérations s'effectuent sous une même pression. La somme algébrique des quantités de chaleur absorbées dans les diverses opérations doit être nulle. La chaleur absorbée dans la fusion de la glace est égale à la différence des chaleurs de vaporisation de la glace et de l'eau liquide.

Nous avons déjà considéré ce cycle (p. 369) lorsqu'il s'est agi de démontrer l'inégalité de tension des deux vapeurs. Si l'on admet l'égalité de tension des deux vapeurs, la relation que l'on vient d'indiquer conduit à un résultat inadmissible ; il en est tout autrement si l'on admet, d'après les raisons que l'on vient de développer, l'inégalité de tension des deux vapeurs en dehors du triple point.

La glace en fondant absorbe de la chaleur : la chaleur de vaporisation de la glace est par conséquent supérieure à la chaleur de vaporisation de l'eau liquide. Au triple point les deux vapeurs ont même tension et même volume. Si l'on néglige les volumes de la glace et de l'eau liquide devant le volume de la vapeur, le théorème de Carnot appliqué à la vaporisation conduit à la propriété suivante : la tangente à la courbe de vaporisation de la glace au triple point doit faire, avec l'axe des températures, un angle aigu plus grand que l'angle formé avec le même axe par la tangente à la courbe de vaporisation de l'eau liquide au triple point.

On peut tenir compte, d'ailleurs, dans l'application du théorème de Carnot à la vaporisation, des volumes de la glace et de l'eau liquide. Le volume de la glace est supérieur à celui de l'eau liquide. On arrive *a fortiori* à la même conclusion : au triple point la tangente à la courbe de vaporisation

de la glace est au-dessus de la tangente à la courbe de vaporisation de l'eau liquide.

Ce résultat exige que la courbe de vaporisation de l'eau liquide soit située au-dessus de la courbe de vaporisation de la glace, dans la région située à gauche de la courbe de fusion; on retrouve ainsi une propriété démontrée précédemment.

Les raisonnements que l'on vient de faire dans le cas de l'eau s'appliquent aux autres corps qui peuvent se vaporiser sous deux états différents à la même température.

En général, lorsqu'un corps peut se présenter à la même température sous l'état solide et sous l'état liquide, les courbes de vaporisation du solide et du liquide se coupent en un point de la courbe de fusion : ce point de rencontre de trois courbes est appelé par M. J. Thomson le triple point.

Une discussion fondée sur la théorie des changements d'état non réversibles permet de déterminer la position relative des deux courbes de vaporisation, c'est-à-dire de déterminer à quel état du corps correspond, pour une même température, la plus grande des deux tensions de vapeur.

Des deux questions posées à la fin du paragraphe précédent, la première peut être considérée, dès lors, comme résolue. Il s'agit, maintenant, de résoudre la deuxième question et de déterminer la différence des deux tensions de vapeur à une même température.

§ 4.

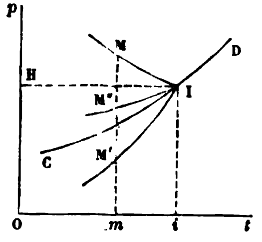
Les courbes de vaporisation du corps à l'état solide et du

corps à l'état liquide sont, en réalité, distinctes l'une de l'autre; mais ces deux courbes sont, en général, assez voisines l'une de l'autre pour qu'il ne soit pas nécessaire de les séparer dans la figure suivante :

Soit CD (*fig.* 73) la courbe de vaporisation du corps sous l'un ou l'autre des deux états, solide ou liquide; soit, en outre, I le triple point. La pression, au triple point, est représentée par l'ordonnée I*i*; la température du triple point est représentée par l'abscisse O*i*.

Considérons une température O*m* inférieure à celle du

Fig. 73.



triple point; menons, par le point *m*, une parallèle à l'axe des pressions. Cette droite coupe la courbe de fusion du corps en un point M, qui peut avoir trois positions distinctes sur la figure.

Si l'on mène par le triple point I une parallèle IH à l'axe des températures, le point M peut être situé au-dessus de la parallèle IH ou au-dessous de cette droite. Dans ce dernier cas, le point M peut être situé au-dessous de la courbe de vaporisation ou au-dessus de cette courbe.

Examinons les trois cas qui peuvent ainsi se présenter.

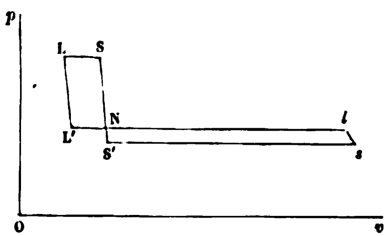
I. — Le point de la courbe de fusion, ayant pour abscisse

Om, est situé au-dessus de la parallèle IH à l'axe des températures, au point M.

Dans ce cas la courbe de fusion va de M en I; la pression sous laquelle s'opère la fusion décroît à mesure que la température de fusion s'élève. Le volume du corps à l'état liquide est inférieur au volume du corps à l'état solide. C'est le cas de l'eau.

Supposons le corps solide, à l'état initial, représenté par le point M (*fig.* 73). Si l'on prend pour abscisses les volumes, pour ordonnées les pressions, l'état initial du corps solide est représenté sur la *fig.* 74 par le point figuratif S : l'ordonnée

Fig. 74.



de ce point est égale à Mm; le volume du corps solide est arbitraire; la température est l'abscisse Om de la *fig.* 73.

Imaginons le cycle suivant d'opérations effectuées à une température invariable, égale, par conséquent, à la température initiale :

1° Le corps solide fond. Le point figuratif décrit la droite SL, parallèle à l'axe des volumes.

2° Le liquide est amené à une pression égale à la pression de sa vapeur saturée. Le point figuratif décrit la ligne LL', qui diffère peu d'une parallèle à l'axe des pressions, par suite de la faible compressibilité du liquide.

3° Le liquide se vaporise à l'état de vapeur saturée. Le

point figuratif décrit la droite $L'l$, parallèle à l'axe des volumes.

4° La vapeur est amenée à une pression égale à la pression de la vapeur saturée émise par le solide. On sait que la pression de la vapeur émise par le corps à l'état solide est inférieure à la pression de la vapeur émise par le corps à l'état liquide; si l'on ne connaissait pas, d'ailleurs, cette propriété, on la retrouverait sur la figure, comme on le verra bientôt.

Le point figuratif décrit la ligne ls.

5° La vapeur se condense à l'état solide. Le point figuratif décrit la ligne sS', parallèle à l'axe des volumes.

6° Le corps solide est comprimé et ramené à la pression initiale. Le point figuratif décrit la ligne $S'S$, qui diffère peu d'une parallèle à l'axe des pressions.

Toutes les opérations qui constituent ce cycle sont réversibles. Le cycle est donc fermé, réversible et isothermique; le travail extérieur est nul. Cette condition exige que le cycle soit formé par deux boucles $LSNL'$ et $NlsS'$ ayant des aires égales.

Si l'on suppose que la tension de vapeur du corps solide soit supérieure à la tension de vapeur du liquide, on obtient, comme il est facile de le voir, un cycle tel que l'aire comprise à l'intérieur du contour fermé, décrit par le point figuratif, ne peut s'annuler. Cette hypothèse est donc inadmissible.

Pour obtenir un cycle à deux boucles, il est indispensable que la pression de la vapeur saturée émise par le corps solide soit inférieure à la pression de la vapeur saturée émise par le corps liquide. On retrouve ainsi, comme condition nécessaire, la propriété indiquée à propos de la quatrième opération.

Il ne suffit pas que le cycle soit composé de deux boucles, il faut encore que les aires des deux boucles soient égales. Ces aires s'évaluent d'une manière fort simple, avec une approximation suffisante.

La figure SLL′N est un trapèze, qui diffère bien peu d'un rectangle; les côtés LL′ et SS′ sont sensiblement parallèles à l'axe des pressions. Une dimension SL de ce rectangle est la différence des volumes occupés par le corps à l'état solide et à l'état liquide. L'autre dimension est la différence de deux pressions : l'une, l'ordonnée du point S ou du point L, est la pression sous laquelle se produit la fusion à la température considérée; l'autre, l'ordonnée du point L′, est la pression de la vapeur émise par le corps à la température considérée.

Pour être absolument correct, il faudrait dire que l'ordonnée du point L′ est la pression de la vapeur émise à la température considérée par le corps à l'état liquide; mais cela est ici bien indifférent. Lorsque l'observation, ce qui est le cas général, n'indique pas de différence sensible entre les tensions des vapeurs émises par le corps à la même température sous les deux états, il n'y a pas lieu d'établir de différence entre les ordonnées des points L′ et S′, lorsqu'il s'agit uniquement d'évaluer l'aire de la figure SLL′N.

La figure N*ls*S′ est aussi un trapèze, que l'on peut assimiler à un rectangle. La dimension N*l* représente le volume occupé par la vapeur; l'autre dimension est la différence des tensions des deux vapeurs qu'il s'agit de calculer. Cette seconde dimension du rectangle est extrêmement petite par rapport à la première dimension.

Le calcul de la différence des deux tensions de vapeur devient fort simple. Prenons, comme exemple, l'eau liquide à zéro.

L'ordonnée du point S est la pression atmosphérique; l'ordonnée du point L′ est la tension de la vapeur d'eau à zéro ou $4^{mm},6$ en colonne de mercure. Le côté LS du premier rectangle est la différence des volumes occupés à zéro par un même poids d'eau à l'état de glace et à l'état liquide. Le côté N*l* est le volume occupé par la vapeur d'eau saturée à zéro.

En effectuant le calcul, on trouve que la différence des deux tensions de la vapeur d'eau à zéro, évaluée en colonne de mercure, est égale à $0^{mm},0003$.

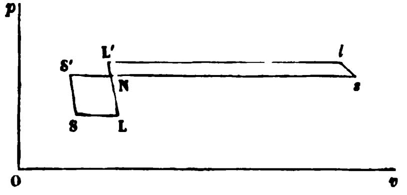
Une différence de cet ordre doit échapper nécessairement aux mesures directes de tensions de vapeurs. Il est donc facile de concevoir que Regnault, malgré la rigueur de ses méthodes, n'ait pu apprécier une semblable différence.

II. — Le point M de la courbe de fusion ayant une abscisse Om, inférieure à Oi (*fig.* 73), est situé au-dessous des courbes de vaporisation : ce point est représenté en M'.

Dans ce cas la courbe de fusion va de M' en I; la pression sous laquelle s'opère la fusion croît à mesure que la température s'élève. Le volume du corps à l'état liquide est supérieur au volume du corps à l'état solide.

Supposons le corps solide à l'état initial, représenté par le point M'. Si l'on prend pour abscisses les volumes, pour ordonnées les pressions, l'état initial du corps solide est représenté, sur la *fig.* 75, par le point figuratif S; l'ordonnée de ce

Fig. 75.



point est égale à Mm; le volume du corps solide est arbitraire et la température est l'abscisse Om de la *fig.* 73.

Imaginons le cycle suivant d'opérations, effectuées à une température invariable, égale, par conséquent, à la température initiale.

1° Le corps solide fond. Le point figuratif décrit la droite SL, parallèle à l'axe des volumes.

2° Le liquide est amené à une pression égale à la pression de sa vapeur saturée. Le point figuratif décrit la ligne LL'.

3° Le liquide se vaporise à l'état de vapeur saturée. Le point figuratif décrit la droite L'*l*, parallèle à l'axe des volumes.

4° La vapeur est amenée à une pression égale à la pression de la vapeur saturée émise par le corps à l'état solide. Cette nouvelle pression est-elle supérieure ou inférieure à la première?

Le point figuratif a parcouru le chemin SLL'*l*; ce point figuratif doit revenir au point de départ S en décrivant deux boucles. Il faut nécessairement que la pression de la vapeur émise par le corps à l'état solide soit intermédiaire entre la pression de la vapeur émise par le corps à l'état liquide et la pression initiale.

Le point figuratif décrit le chemin *ls*; l'ordonnée du point *s* est intermédiaire entre les ordonnées des points S et L'.

5° La vapeur se condense à l'état solide. Le point figuratif décrit la ligne *s*S', parallèle à l'axe des volumes.

6° Le corps solide est ramené à la pression initiale. Le point figuratif décrit le chemin S'S.

Le cycle est fermé, réversible et isothermique : le travail externe est nul. Cette condition exige que les aires des deux boucles SS'NL et L'*ls*N soient égales entre elles.

Chacune de ces aires peut être considérée comme l'aire d'un rectangle. En égalant les deux aires, on obtiendra, de même que dans le cas précédent, la différence de tension des vapeurs émises par le corps sous les deux états à la même température.

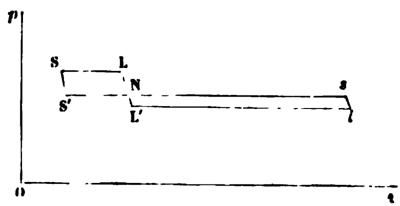
III. — Le point M de la courbe de fusion ayant une abscisse

Om, inférieure à Oi (*fig.* 73), est situé au-dessus des courbes de vaporisation et au-dessous de la parallèle à l'axe des volumes menée par le triple point. Le point de la courbe de fusion est représenté en M″.

Dans ce cas, la courbe de fusion va de M″ en I ; la pression sous laquelle s'opère la fusion croît à mesure que la température s'élève. Le volume du corps à l'état liquide est supérieur au volume du corps à l'état solide.

Supposons le corps solide à l'état initial représenté par le point M″. Si l'on prend pour abscisses les volumes, pour ordonnées les pressions, l'état initial du corps solide est représenté sur la *fig.* 76 par le point figuratif S : l'ordonnée de

Fig. 76.



ce point est égale à $M''m$; le volume du corps solide est arbitraire ; la température est l'abscisse Om de la *fig.* 73.

Imaginons le cycle suivant d'opérations, effectuées à une température invariable, égale, par conséquent, à la température initiale.

1° Le corps solide fond. Le point figuratif décrit la droite SL, parallèle à l'axe des volumes.

2° Le liquide est amené à une pression égale à la pression de sa vapeur saturée. Le point figuratif décrit la ligne LL′.

3° Le liquide se vaporise à l'état de vapeur saturée. Le point figuratif décrit la droite $L'l$, parallèle à l'axe des volumes.

4° La vapeur est amenée à une pression égale à la pression

de la vapeur saturée émise par le corps à l'état solide. Cette nouvelle pression est-elle supérieure ou inférieure à la première?

Le point figuratif a parcouru le chemin SLL'l; ce point figuratif doit revenir au point de départ S en décrivant deux boucles. Il faut nécessairement que la pression de la vapeur émise par le corps à l'état solide soit intermédiaire entre la pression de la vapeur émise par le corps à l'état liquide et la pression initiale.

Le point figuratif décrit le chemin ls; l'ordonnée du point s est intermédiaire entre les ordonnées des points S et L'.

5° La vapeur se condense à l'état solide. Le point figuratif décrit la ligne sS', parallèle à l'axe des volumes.

6° Le corps solide est ramené à la pression initiale. Le point figuratif décrit le chemin S'S.

Le cycle est fermé, réversible et isothermique : le travail externe est nul. Cette condition exige que les aires des deux boucles SS'NL et L'lsN soient égales entre elles.

Chacune de ces aires peut être considérée comme l'aire d'un rectangle. En égalant les deux aires, on obtiendra, de même que dans les cas précédents, la différence de tension des vapeurs émises par le corps sous les deux états à la même température.

Le genre de cycle que l'on vient de considérer permet de déterminer à la fois le sens et la grandeur de la différence qui existe entre les deux tensions de vapeurs.

Lorsque l'on peut regarder les courbes de vaporisation comme très voisines, les résultats relatifs au sens de la différence qui existe entre les deux tensions de vapeur se résument de la manière suivante :

Lorsque la fusion a lieu avec diminution de volume, la

tension de vapeur à l'état liquide est intermédiaire entre la tension de vapeur à l'état solide et la pression sous laquelle s'opère la fusion à la même température.

Lorsque la fusion a lieu avec accroissement de volume, la tension de vapeur à l'état solide est intermédiaire entre la tension de vapeur à l'état liquide et la pression sous laquelle s'opère la fusion à la même température.

§ 5.

L'application des principes de la Thermodynamique à la vaporisation a permis d'établir ces deux propositions :

1° Les tensions des vapeurs émises à une même température par un même corps à l'état solide et à l'état liquide sont inégales. A chacun de ces états correspond une courbe de vaporisation particulière.

2° Les deux courbes de vaporisation se coupent sur la courbe de fusion. Le point de rencontre de ces trois courbes est appelé le *triple point*.

Des propositions analogues s'appliquent à la fusion.

Supposons qu'un corps solide puisse se présenter, à la même température et à la même pression, sous deux états différents, que nous désignerons, pour abréger, par A et B. Supposons que le corps puisse passer, dans certaines conditions, soit de l'état A à l'état B, soit de l'état B à l'état A.

Cette transformation peut être réversible ou irréversible : cela dépend, en général, des conditions de température et de pression, dans lesquelles s'accomplit la transformation. Si l'on applique à ce genre de transformation le principe posé

par M. J. Thomson à propos de la fusion, il est permis de croire que la transformation est un phénomène réversible à chaque température sous une certaine pression, variable avec la température.

S'il en est ainsi, en prenant pour abscisses les temperatures, pour ordonnées les pressions correspondantes, il existe une courbe de transformation, analogue à la courbe de fusion. La courbe de transformation divise le plan en deux régions, qui jouissent de propriétés différentes : d'un côté de la courbe, le passage de l'état A à l'état B est le seul changement d'état qui soit possible; de l'autre côté de la courbe, le seul changement d'état possible est le passage de l'état B à l'état A.

Le corps solide, sous chacun des états A ou B, fond à chaque température sous une pression particulière, telle que la fusion soit un phénomène réversible. Une courbe de fusion correspond à l'état A : à l'état B correspond également une courbe de fusion.

Doit-on considérer les deux courbes de fusion comme des courbes distinctes, ou bien peut-on admettre que les deux courbes se confondent l'une avec l'autre?

La réponse à cette question se trouve dans les considérations précédentes, relatives aux vapeurs.

Les deux courbes de fusion jouent, par rapport à la courbe de transformation, le même rôle que jouent les deux courbes de vaporisation par rapport à la courbe de fusion.

Il n'est pas nécessaire de répéter ici les raisonnements qui précèdent : il suffirait de remplacer, dans les démonstrations précédentes, les mots *vaporisation* et *fusion* par les mots *fusion* et *transformation* pour arriver aux mêmes résultats.

On a immédiatement les deux propositions suivantes :

1° *Les courbes de fusion, qui correspondent aux deux états du corps solide, sont différentes.*

2° *Les deux courbes de fusion se coupent en un même point de la courbe de transformation.*

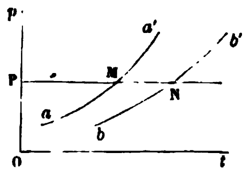
L'intersection commune des deux courbes de fusion et de la courbe de transformation est un nouveau triple point, analogue au triple point signalé par M. J. Thomson, à propos de la rencontre des deux courbes de vaporisation et de la courbe de fusion.

L'existence de deux courbes de fusion séparées, relatives à chacun des états du corps solide, explique immédiatement la différence qui existe entre les températures de fusion du corps solide sous les deux états A et B.

Si l'on prend pour abscisses les températures, pour ordonnées les pressions, les courbes de fusion du corps sous les deux états A et B sont représentées par les lignes aa' et bb' (*fig.* 77).

Prenons une ordonnée OP, qui représente une certaine

Fig. 77.



pression. Menons par le point P une parallèle à l'axe des températures, qui coupe les deux courbes de fusion aux points M et N. La température de fusion du corps solide à l'état A sous la pression OP est représentée par l'abscisse du point M ou par la longueur PM. La température de fusion du corps solide à l'état B sous la pression OP est représentée par l'abscisse du point N ou par la longueur PN. Les deux courbes de fusion sont distinctes : les deux températures de fusion sont distinctes.

On arrive ainsi à la proposition suivante, comme corollaire immédiat des propositions précédentes :

Un corps solide à deux états différents fond, sous chacun de ces états et sous la même pression, à une température particulière.

Les exemples de corps solides, qui peuvent exister, à la même température et à la même pression, sous deux états différents, sont aujourd'hui très nombreux. L'acide sulfurique anhydre, le phosphore, le soufre se présentent à l'état solide, dans les mêmes conditions physiques, sous des états différents, auxquels correspondent des points de fusion différents.

Le passage d'un état solide à un autre état solide est accompagné de phénomènes thermiques. Le phosphore blanc, en passant à l'état de phosphore rouge, dégage de la chaleur; le soufre prismatique, en passant à l'état de soufre octaédrique, dégage également de la chaleur. Le phosphore blanc et le phosphore rouge, le soufre octaédrique et le soufre prismatique, à une même température et à une même pression, diffèrent par la chaleur qu'ils renferment.

Un corps qui s'échauffe, sous une pression constante par exemple, absorbe de la chaleur; lorsque le corps est ramené à l'état initial, la quantité de chaleur dégagée dans ce dernier trajet est égale à la quantité de chaleur absorbée dans le premier trajet. Il arrive que certains corps, en se refroidissant, ne mettent pas en liberté une quantité de chaleur précisément égale à la quantité de chaleur absorbée lors de l'échauffement. Il en résulte que le corps n'est pas ramené à l'état initial; le corps se présente alors, à la même température et à la même pression, sous deux états différents.

Le soufre, le phosphore rouge, en particulier, peuvent ainsi

se présenter sous des états différents. L'existence de ces états multiples d'un même corps amène dans l'étude des propriétés physiques ou chimiques des complications très considérables; les constantes physiques, telles que la densité ou la chaleur spécifique, peuvent présenter des variations sensibles sous les différents états que le corps peut affecter.

M. Gernez a montré que le point de fusion du soufre peut dépendre de la température à laquelle le soufre a été préalablement chauffé. Ainsi, le soufre octaédrique, qui a été fondu et chauffé à 121 degrés, fond à 117°,4; le soufre octaédrique, qui a été fondu et chauffé à 144 degrés, fond à 113°,4. A ces deux modifications du soufre octaédrique correspondent deux températures de fusion différentes.

§ 6.

On vient d'appliquer à la vaporisation et à la fusion les propriétés des cycles isothermiques : ces propriétés s'appliquent également à l'étude des dissolutions ([1]).

Considérons d'abord le cas d'un seul liquide volatil. Reprenons le cycle isothermique employé pour établir la formule de M. Kirchhoff (p. 315) et considérons en particulier le travail externe effectué dans les diverses opérations du cycle.

Le travail externe se compose de deux parties; l'une relative à la dissolution, l'autre relative à l'eau, primitivement

([1]) *Journal de l'École Polytechnique*, 54e cahier, p. 144; 1884.

évaporée, condensée ensuite à l'état liquide et mélangée finalement à la dissolution non évaporée.

La dissolution non évaporée subit des changements de volume, par suite de l'évaporation d'une quantité d'eau infiniment petite et par suite des changements de pression auxquels est soumise l'eau évaporée. Les changements de volume de la dissolution sont assez faibles, pour que l'on puisse négliger le travail externe correspondant comme une quantité insensible. Le travail externe effectué par l'eau vaporisée représente à lui seul la presque totalité du travail externe.

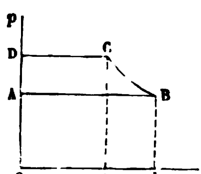
Évaluons ce travail en reprenant les diverses opérations du cycle.

1° La dissolution émet un poids infiniment petit de vapeur d'eau : la tension de cette vapeur a une valeur f.

Si l'on néglige le volume occupé par l'eau évaporée à l'état liquide devant le volume occupé par cette eau à l'état de vapeur, le travail externe effectué par la vaporisation de l'eau dans cette première opération est facile à représenter.

Prenons une ordonnée OA (*fig.* 78), qui représente la ten-

Fig. 78.



sion f de la vapeur. Si l'on néglige le volume du liquide devant le volume de la vapeur, le point figuratif décrit la ligne AB, parallèle à l'axe des volumes.

2° La vapeur est comprimée jusqu'à saturation. Le point figuratif décrit la ligne BC; l'ordonnée Cc du point C représente la tension F de la vapeur à saturation.

Si l'on admet que la vapeur suive la loi de Mariotte, la ligne BC est un arc d'hyperbole équilatère ayant pour asymptotes les axes coordonnés.

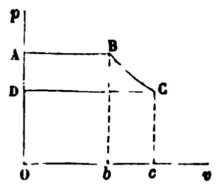
3° La vapeur se condense à l'état de saturation, sous la pression F. Le point figuratif décrit la ligne CD, parallèle à l'axe des volumes, si l'on néglige le volume du liquide devant celui de la vapeur.

4° L'eau liquide est amenée de la pression F à la pression initiale *f*, et mélangée à la dissolution non évaporée. Le point figuratif décrit la ligne DA, en supposant le volume du liquide négligeable.

Le cycle est fermé, isothermique et irréversible : la dernière opération, en effet, n'est pas réversible. Le travail externe doit être négatif : cette condition se trouve remplie sur la figure; le cycle est parcouru dans le sens ABCD.

Le travail externe serait, au contraire, positif, si la tension de la vapeur émise par la dissolution était supérieure à la tension de la vapeur d'eau pure à la même température. En conservant les mêmes notations, la tension OA (*fig.* 79)

Fig. 79.



de la vapeur émise par la dissolution est supérieure à la tension OD de la vapeur d'eau pure à la même température. Le point figuratif parcourt le cycle dans le sens ABCD; le travail externe est positif.

Cela est en contradiction formelle avec les propriétés générales des cycles fermés, isothermiques et irréversibles; il est

donc impossible que la tension de la vapeur émise par la dissolution saline soit supérieure ou même égale à la tension de la vapeur émise par l'eau pure à la même température.

Ainsi, la théorie des cycles irréversibles conduit à une explication très simple d'une propriété indiquée depuis longtemps par l'expérience : une dissolution, dans le cas d'un seul liquide volatil, émet à chaque température de la vapeur ayant une tension moindre que la tension de vapeur du liquide volatil à l'état de pureté.

§ 7.

Les mêmes raisonnements s'appliquent dans le cas de deux liquides volatils.

Le cycle d'opérations est le même que dans le cas précédent; mais chaque opération est une opération double. On peut considérer dans chaque opération chacune des vapeurs prise isolément : le travail externe effectué par chacune des vapeurs est représenté par l'une des *fig.* 78 et 79. Dans chacune de ces figures OA est la tension de l'une des vapeurs émises par la dissolution, OD est la tension de la même vapeur à l'état de saturation.

Si la tension de l'une des vapeurs prise isolément est inférieure à la tension de la même vapeur à l'état de saturation, le travail externe correspondant, représenté par la *fig.* 78, est négatif. Au contraire, si la tension de l'une des vapeurs prise isolément est supérieure à la tension de la même vapeur à l'état de saturation, le travail externe correspondant, représenté par la *fig.* 79, est positif.

La théorie des cycles fermés, isothermiques et irréversibles ne peut rien apprendre relativement au signe de chacun de ces travaux extérieurs effectués isolément par chacune des vapeurs; mais cette théorie montre que, dans tous les cas, la somme algébrique de ces deux travaux extérieurs doit être négative.

Si l'on assimile chacune des vapeurs à un gaz parfait, chacune des aires ABCD (*fig.* 78 et 79), qui représente le travail extérieur effectué par l'une des vapeurs prise isolément, est l'aire comprise entre un arc d'hyperbole équilatère BC, une asymptote Op et deux parallèles AB et CD à l'autre asymptote Ov. Chacune de ces aires s'évalue aisément, en fonction de trois quantités : le volume AB occupé par l'une des vapeurs émise par la dissolution, la tension OA de cette vapeur et la tension OD de la même vapeur à saturation.

En exprimant que la somme des travaux extérieurs effectués par chacune des vapeurs prise isolément est négative, on trouve une limite supérieure de la tension de vapeur de la dissolution. Cette limite supérieure dépend à la fois des tensions de chacune des vapeurs à l'état de saturation et de la composition de la vapeur émise par la dissolution.

En général, l'expérience n'a pas donné jusqu'à présent la composition de la vapeur émise à une certaine température par un mélange de deux liquides de composition déterminée : l'expérience a fait connaître seulement la tension de la vapeur émise par la dissolution. Il serait par conséquent impossible de vérifier l'exactitude de la conséquence que l'on vient d'indiquer, relativement à l'existence d'une limite supérieure de la tension de vapeur d'une dissolution.

Mais on peut trouver une autre limite supérieure, indépendante de la composition de la vapeur émise par une dissolution : cette nouvelle limite supérieure est la tension de la vapeur émise isolément par le liquide le plus volatil à l'état de saturation.

La théorie des cycles irréversibles conduit à la propriété suivante :

La tension de la vapeur émise par une dissolution est moindre que la tension de vapeur du liquide le plus volatil à la même température.

Cette propriété a été indiquée par Magnus, comme un résultat d'observation; la loi de Magnus se présente ici comme une conséquence de la théorie des cycles irréversibles.

La loi de Magnus a été confirmée par les expériences de Regnault. Voici la conclusion de Regnault :

« En résumé, mes expériences conduisent aux mêmes conclusions que celles de M. Magnus.

» *Lorsque deux substances volatiles sont dissoutes l'une par l'autre, la vapeur complexe qu'elles émettent dans le vide possède, généralement, une tension moindre que celle qui appartient au liquide le plus volatil, seul à la même température. Mais, pour un grand nombre de ces mélanges binaires et peut-être pour tous, il est possible de trouver des proportions pour lesquelles le mélange émettrait des vapeurs qui auraient une force élastique supérieure à celle de la substance la plus volatile, quoique moindre que la somme des forces élastiques des deux substances mélangées.* »

La loi de Magnus n'a donc pas le caractère de généralité absolue que semble indiquer la théorie précédente. Faut-il attribuer le désaccord entre la théorie et l'observation à une évaluation inexacte du travail externe?

Une autre interprétation se présente. La théorie précédente suppose la dissolution formée par un mélange homo-

gène des deux liquides : or deux liquides quelconques peuvent ne pas se dissoudre en toutes proportions.

Lorsque l'on ajoute à un liquide A une petite quantité d'un autre liquide A', deux cas peuvent se présenter : les deux liquides peuvent ne pas se mélanger ou bien les deux liquides peuvent former un mélange homogène. Si l'on ajoute à ce mélange homogène une nouvelle quantité du liquide A', les liquides en présence peuvent se mélanger ou ne pas se mélanger.

Finalement lorsque deux liquides A et A' sont mis en présence, deux cas, entre autres, peuvent se présenter. Les deux liquides peuvent former un mélange homogène ou bien les deux liquides peuvent se dissoudre partiellement avec excès de l'un des liquides. Dans ce dernier cas on n'a plus un liquide homogène, mais bien un ensemble de deux liquides superposés; l'une des couches est formée par un mélange homogène des deux liquides A et A' en certaines proportions, l'autre couche est formée par un excès de l'un des liquides A ou A'.

Examinons, en particulier, ce dernier cas au point de vue de la théorie précédente. La tension de la vapeur, émise par le système des deux liquides superposés, est égale, d'après une loi de Magnus (p. 333), à la somme des tensions des vapeurs des deux liquides. Pour appliquer cette loi, il faut distinguer deux cas, suivant que le liquide en excès est le liquide le plus volatil ou le liquide le moins volatil.

Désignons par F et F' les tensions des vapeurs saturées émises isolément par les deux liquides A et A', à la même température. Supposons le liquide A' plus volatil que le liquide A : alors la tension F est inférieure à la tension F'.

I. *Le liquide en excès est le liquide le plus volatil.*

On a en présence : d'une part, un mélange des liquides A

et A′ ayant une tension de vapeur φ; d'autre part, le liquide A′ en excès. La tension de vapeur du système formé par les deux liquides superposés est la somme des tensions de vapeur φ et F′.

Si l'on admet, conformément à la loi de Magnus, que la tension de vapeur φ du mélange soit inférieure à la tension de vapeur du liquide le plus volatil A′, la somme des tensions de vapeur φ et F′ est inférieure au double de la tension de vapeur F′ du liquide le plus volatil.

Ainsi, lorsque le liquide en excès est le liquide le plus volatil, la théorie précédente conduit à cette conclusion : la tension de la vapeur observée doit être inférieure au double de la tension de vapeur du liquide le plus volatil.

II. *Le liquide en excès est le liquide le moins volatil.*

On a en présence : d'une part, un mélange des liquides A et A′, ayant une tension de vapeur φ; d'autre part, le liquide A en excès. La tension de vapeur du système formé par les deux liquides superposés est la somme des tensions de vapeurs φ et F.

Si l'on admet, conformément à la loi de Magnus, que la tension de vapeur φ du mélange soit inférieure à la tension de vapeur du liquide le plus volatil A′, la somme des tensions de vapeurs φ et F est inférieure à la somme des tensions F et F′ des vapeurs des deux liquides.

Ainsi, lorsque le liquide en excès est le liquide le moins volatil, la théorie précédente conduit à cette conclusion : la tension de la vapeur observée doit être inférieure à la somme des tensions de vapeur des deux liquides.

Lorsque la tension de la vapeur émise par un mélange de deux liquides est supérieure à la tension de vapeur du liquide

le plus volatil, il y a lieu de rechercher si cet écart apparent, par rapport à la loi de Magnus, peut s'interpréter dans la théorie précédente.

L'étude des tensions des vapeurs émises par les dissolutions se trouve ainsi liée, d'une manière étroite, à une question délicate : l'état des liquides dans les dissolutions. La solution de cette question est d'autant plus difficile que les propositions précédentes ne comportent pas de propositions réciproques.

On mélange, par exemple, deux liquides volatils et l'on observe la tension de la vapeur émise par la dissolution : cette tension observée est supérieure à la tension de vapeur du liquide le plus volatil; elle est inférieure à la somme des tensions des vapeurs des deux liquides.

Que peut-on conclure de cette observation, d'après la théorie précédente?

La tension de vapeur observée est supérieure à la tension de vapeur du liquide le plus volatil : on est conduit à admettre que les deux liquides ne forment pas un mélange homogène, et que la dissolution est formée d'un mélange homogène avec excès de l'un des deux liquides.

Quel est le liquide en excès? est-ce le liquide le plus volatil ou, au contraire, le liquide le moins volatil?

Lorsque le liquide le moins volatil est en excès, la tension observée doit être moindre que la somme des tensions de vapeur des deux liquides. Cette dernière condition est remplie : il est donc possible que le liquide le moins volatil soit en excès.

Lorsque le liquide le plus volatil est en excès, la tension observée doit être moindre que le double de la tension de vapeur du liquide le plus volatil. La tension observée est moindre que la somme des tensions de vapeur des deux liquides; elle est, à plus forte raison, moindre que le double de la tension de vapeur du liquide le plus volatil. Cette dernière condition

est remplie; il est donc possible que le liquide le plus volatil soit en excès.

La théorie précédente est donc insuffisante pour décider quel est le liquide en excès dans la liqueur. La théorie assigne seulement une limite supérieure à la tension de la vapeur fournie par la dissolution sans fixer de limite inférieure : cette théorie indique des conditions nécessaires, mais non suffisantes au sujet de l'état des liquides dans la liqueur.

On a examiné seulement ici le cas où un seul des liquides serait en excès; en réalité, la liqueur peut offrir une composition plus complexe, qui entraîne de nouvelles difficultés.

CHAPITRE XVIII.

DISSOCIATION.

Systèmes hétérogènes. — Dissociation du carbonate de chaux. — Application du théorème de Carnot. — Alliages d'hydrogène. — Efflorescence et déliquescence. — Dissociation des chlorures ammoniacaux. — Transformations allotropiques. — Systèmes homogènes.

§ 1.

H. Sainte-Claire Deville a montré que certains corps, considérés autrefois comme indécomposables par la chaleur, éprouvent au contraire une décomposition partielle et progressive, à mesure que la température s'élève. Il a donné à ce phénomène le nom de *dissociation*.

La découverte de la dissociation, « l'une des plus grandes acquisitions, non seulement de la Chimie, mais de la Philosophie naturelle », suivant l'expression de M. Dumas, a ouvert une voie nouvelle. Ce n'est pas le lieu d'examiner ici l'influence exercée par cette découverte sur le mouvement des idées et la part qui lui revient dans les progrès de la Chimie. Nous examinerons seulement la dissociation au point de vue de ses rapports avec la théorie de la chaleur.

Il importe de distinguer tout d'abord deux cas principaux, qui correspondent à deux sortes distinctes de phénomènes.

Lorsque la vapeur d'eau se décompose partiellement à une température élevée, les éléments devenus libres, l'oxygène et l'hydrogène, sont intimement mélangés à la portion de vapeur non décomposée, de manière à former un mélange homogène. La vapeur d'eau non décomposée et ses éléments dissociés forment un *système homogène*.

Au contraire, lorsque le carbonate de chaux se décompose partiellement à une température élevée, l'acide carbonique devenu libre est séparé de la chaux, provenant de la décomposition du carbonate de chaux et de la portion de carbonate de chaux non décomposée. Le carbonate de chaux non décomposé et ses éléments dissociés forment un système *hétérogène*.

Nous examinerons d'abord le cas des systèmes hétérogènes.

§ 2.

Les recherches de M. Debray sur la dissociation du carbonate de chaux constituent l'expérience fondamentale.

Le spath d'Islande est chauffé dans le vide, en vase clos, et porté successivement aux températures d'ébullition, sous la pression de l'atmosphère, du mercure, du soufre, du cadmium et du zinc.

A la température de 350°, la décomposition du spath est nulle; à 440° la décomposition est à peine sensible. A 860° la décomposition du spath est très appréciable : la décomposition s'arrête lorsque la tension de l'acide carbonique dégagé

devient égale à 85 millimètres de mercure. A 1040°, la portion du spath décomposée est bien plus considérable : la décomposition s'arrête, lorsque la tension de l'acide carbonique dégagé devient égale à 520 millimètres de mercure.

La décomposition du spath d'Islande sous l'influence de la chaleur offre un premier caractère : cette décomposition s'arrête à chaque température, lorsque la tension de l'acide carbonique dégagé atteint une valeur limite appelée *tension de dissociation*.

Lorsque la température est maintenue constante, si l'on enlève de l'acide carbonique, une nouvelle quantité de spath se décompose et l'équilibre se rétablit de nouveau lorsque la tension de l'acide carbonique a repris la valeur primitive. Tant que le carbonate de chaux n'est pas entièrement décomposé, la décomposition est limitée à chaque température par une tension de dissociation invariable.

Si l'on refoule de l'acide carbonique dans l'enceinte qui renferme le spath, tant qu'il existe de la chaux libre, l'acide carbonique se combine avec la chaux et l'équilibre s'établit de nouveau à chaque température, lorsque la tension de l'acide carbonique est devenue égale à la tension de dissociation, correspondant à cette température.

Lorsque l'équilibre est établi en présence de la chaux libre et du carbonate de chaux non décomposé, la tension de l'acide carbonique libre ou la tension de dissociation dépend de la température seule. Cette tension de dissociation est indépendante de la proportion de chaux libre ou combinée à l'acide carbonique; cette tension de dissociation est indépendante du volume occupé par l'acide carbonique devenu libre.

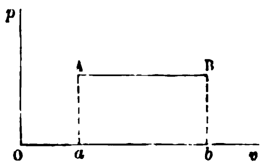
Au lieu d'enlever ou de refouler de l'acide carbonique, on peut supposer que la décomposition du spath d'Islande s'opère, à une température invariable, dans une enceinte à volume variable. Il suffit de supposer le spath renfermé dans un

cylindre fermé par un piston mobile, qui permette de faire varier à volonté le volume occupé par l'acide carbonique libre.

L'expérience, effectuée à une température invariable, peut alors se représenter par un tracé graphique, en prenant pour abscisses les volumes de l'enceinte, pour ordonnées les pressions de l'acide carbonique libre ou les tensions de dissociation à la température invariable de l'expérience.

Le lieu des sommets des ordonnées est une droite AB (*fig.* 80) parallèle à l'axe des volumes, tant qu'il existe dans

Fig. 80.



l'enceinte de la chaux libre ou du carbonate de chaux non décomposé. Le point figuratif décrit la droite AB, lorsque le volume de l'enceinte croît depuis la valeur O*a* jusqu'à la valeur O*b*. L'opération est réversible : le point figuratif décrit le chemin inverse BA, lorsque le volume diminue depuis la valeur O*a* jusqu'à la valeur O*b*.

L'existence d'une tension de dissociation, dépendant uniquement de la température, établit une distinction nette entre le mode de décomposition du carbonate de chaux et le mode de dégagement des gaz condensés par les corps poreux.

Le charbon, par exemple, a la propriété de condenser le gaz ammoniac. Supposons un morceau de charbon imprégné d'ammoniaque et placé dans une enceinte à température invariable. Une partie de l'ammoniaque se dégage et l'équilibre s'établit : le gaz libre exerce une certaine pression.

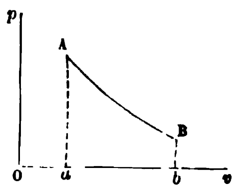
Si l'on enlève du gaz, un nouvel équilibre s'établit : mais la pression du gaz libre est devenue moindre. Si l'on refoule, au contraire, du gaz ammoniac dans l'enceinte, maintenue à une température invariable, l'équilibre s'établit de nouveau, mais la pression du gaz libre augmente.

Supposons le charbon ammoniacal placé dans une enceinte à volume variable, dont la température soit maintenue constante. Appliquons à l'expérience le mode de représentation graphique indiqué à propos de la décomposition du carbonate de chaux.

A mesure que le volume de l'enceinte augmente, la tension du gaz ammoniac diminue. Le point figuratif décrit une courbe AB (*fig.* 81), dont l'ordonnée décroît à mesure que l'abscisse augmente.

La comparaison des *fig.* 80 et 81 montre clairement la dif-

Fig. 81.



férence qui existe entre la combinaison de l'acide carbonique avec la chaux et la condensation de l'ammoniaque par le charbon. La tension de dissociation de l'acide carbonique dépend seulement de la température; la tension de l'ammoniaque dépend à la fois de la température et du volume occupé par le gaz libre.

H. Sainte-Claire Deville a signalé l'analogie qui existe entre le mode de décomposition du carbonate de chaux et le mode de formation des vapeurs.

Lorsque l'on chauffe du carbonate de chaux dans le vide, en vase clos et à une température invariable suffisamment élevée, le carbonate de chaux commence à se décomposer. La pression de l'acide carbonique augmente peu à peu : dans cette première phase de l'expérience, l'acide carbonique représente une vapeur non saturée. L'équilibre s'établit ensuite, lorsque la tension de l'acide carbonique devient égale à la tension de dissociation : l'acide carbonique représente alors une vapeur saturée.

Dans l'expérience de M. Debray, la tension de dissociation de l'acide carbonique croît avec la température. La marche de l'expérience peut être représentée par un tracé graphique, en présentant pour abscisses les températures, pour ordonnées les tensions de dissociation correspondantes.

La courbe des tensions de dissociation est alors analogue à la courbe des tensions de vapeur. La courbe de dissociation présente la même allure que les courbes de vaporisation.

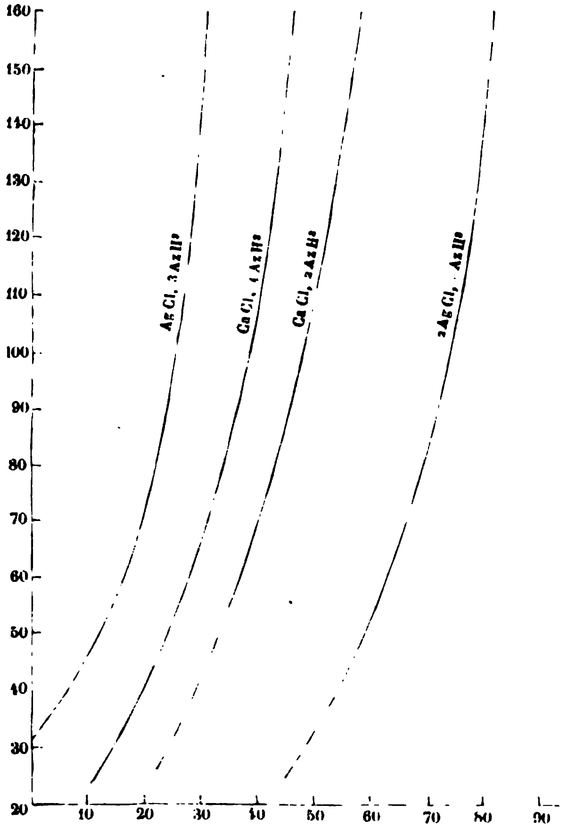
Les recherches de M. Isambert, sur la dissociation de certains chlorures ammoniacaux, ont confirmé les résultats précédents d'une manière d'autant plus nette que la décomposition de ces chlorures ammoniacaux s'effectue à des températures assez basses, avec des tensions de dissociation de l'ammoniaque assez grandes, pour que l'on puisse tracer facilement les courbes de dissociation dans une étendue notable de l'échelle thermométrique.

La *fig.* 82 donne, d'après M. Isambert, les tensions de dissociation de divers chlorures ammoniacaux à différentes températures. Les abscisses représentent des degrés centigrades ; les ordonnées représentent les tensions de dissociation mesurées en centimètres de mercure.

Ces courbes de dissociation, très régulières, offrent l'aspect général des courbes de vaporisation.

La relation qui existe entre la tension de dissociation et la température est assez nette pour que Lamy ait songé à me-

Fig. 82.



surer les températures au moyen des tensions de dissociation, en prenant le marbre pour les températures élevées, les chlorures ammoniacaux pour les basses températures.

§ 3.

L'analogie signalée par H. Sainte-Claire Deville entre la dissociation et la vaporisation conduit à appliquer le théorème de Carnot à la dissociation [1].

Il suffit d'effectuer un simple changement de mots. La tension de vapeur saturée est alors remplacée par la tension de dissociation. Le volume spécifique de la vapeur est remplacé par le volume spécifique des éléments dissociés; le volume spécifique du liquide est remplacé par le volume spécifique du corps non décomposé. La chaleur de vaporisation est alors remplacée par la chaleur de décomposition ou la quantité de chaleur absorbée par l'unité de poids du corps composé lorsque la décomposition s'opère à une certaine température sous une pression constamment égale à la tension de dissociation, correspondant à cette température.

La décomposition, dans ces conditions, est une opération réversible. Lorsque les éléments dissociés se combinent dans ces conditions pour reconstituer le corps composé, la quantité de chaleur dégagée par la combinaison est égale à la chaleur de décomposition.

On a vu, à propos de la vaporisation, l'intérêt qui s'attache à une définition rigoureuse de la chaleur de vaporisation : on a spécifié qu'il s'agissait de la vaporisation effectuée à une température constante sous une pression égale à la tension correspondante de la vapeur saturée. Le phénomène de la dis-

---

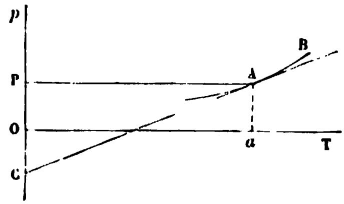
[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. LXII, p. 759; 1871.

sociation permet de définir d'une manière aussi rigoureuse la chaleur de combinaison ou de décomposition; il suffit de supposer que ces opérations s'effectuent à une température constante sous une pression égale à la tension de dissociation correspondante.

Si l'on néglige le volume du carbonate de chaux non décomposé et le volume de la chaux libre, devant le volume de l'acide carbonique, la chaleur absorbée par la décomposition du carbonate de chaux, pour l'unité de volume d'acide carbonique mis en liberté, s'estime d'une manière très simple au moyen du théorème de Carnot. Il suffit de répéter ce qui a été dit à propos de la vaporisation.

Prenons pour abscisses les températures absolues T, pour ordonnées les tensions de dissociation p : la courbe de dissociation est représentée en AB (*fig.* 83). Menons la tangente

Fig. 83.



au point A de la courbe jusqu'à sa rencontre avec l'axe des pressions; menons par le point A une parallèle à l'axe des températures.

La chaleur absorbée par la décomposition du carbonate de chaux, pour l'unité de volume d'acide carbonique mis en liberté, est le produit de l'équivalent calorifique du travail par la longueur PC.

Le théorème de Carnot a une conséquence très simple. La combinaison de l'acide carbonique avec la chaux dégage de la chaleur; par suite, la décomposition du carbonate de chaux

absorbe de la chaleur. Le volume de carbonate de chaux est inférieur à la somme des volumes occupés par les éléments associés. Il en résulte que la tension de dissociation de l'acide carbonique croît à mesure que la température s'élève.

L'expérience fondamentale de M. Debray a montré que la tension de dissociation de l'acide carbonique croît avec la température. Cette propriété se présente ici comme une conséquence du théorème de Carnot.

Le théorème de Carnot permet, de plus, de calculer la quantité de chaleur dégagée par la combinaison de l'acide carbonique avec la chaux, lorsque l'on possède une Table des tensions de dissociation de l'acide carbonique aux diverses températures ou, ce qui revient au même, lorsque l'on connaît la courbe de dissociation de l'acide carbonique.

M. Peslin, en partant des expériences de M. Debray, a calculé, d'après le théorème de Carnot, la quantité de chaleur dégagée dans la combinaison de 1 kilogramme d'acide carbonique avec la chaux [1] : il a trouvé $666^{cal},7$.

Le poids de l'acide carbonique contenu dans 1 kilogramme de carbonate de chaux est $0^{kg},44$. La chaleur dégagée dans la formation de 1 kilogramme de spath d'Islande est égale, d'après cela, à 293 calories.

Favre et Silbermann ont déduit de leurs expériences, pour la chaleur de formation de 1 kilogramme de spath d'Islande, 308 calories.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* t. XXIV, p. 208; 1871.

§ 4.

La dissociation du carbonate de chaux est le type de la dissociation des systèmes hétérogènes. Les alliages d'hydrogène offrent un autre exemple de ce genre de phénomènes.

Graham a observé que le palladium peut absorber un volume considérable d'hydrogène à basse température : le palladium hydrogéné, chauffé à une température suffisamment élevée, perd une partie de l'hydrogène qu'il avait absorbé à basse température.

MM. Troost et Hautefeuille ont montré que la décomposition du palladium hydrogéné, opérée en vase clos, à une température suffisamment élevée, est une décomposition limitée par la pression de l'hydrogène devenu libre. La décomposition s'arrête lorsque l'hydrogène acquiert une tension qui dépend de la température seule : cette tension est, par conséquent, analogue à la tension de dissociation de l'acide carbonique dans la décomposition du carbonate de chaux. Le palladium hydrogéné est une combinaison chimique, un alliage de palladium et d'hydrogène.

D'après les expériences de MM. Troost et Hautefeuille, la tension de dissociation de l'hydrogène augmente à mesure que la température s'élève. Le théorème de Carnot, appliqué à la décomposition du palladium hydrogéné, indique que la décomposition du palladium hydrogéné absorbe de la chaleur; inversement la combinaison de l'hydrogène avec le palladium dégage de la chaleur ([1]).

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIX, p. 1242; 1874.

Les expériences de MM. Troost et Hautefeuille donnent les tensions de dissociation de l'hydrogène à diverses températures : ces expériences fournissent les éléments nécessaires pour calculer, d'après le théorème de Carnot, la quantité de chaleur dégagée par la combinaison de l'hydrogène avec le palladium.

La valeur ainsi calculée est très voisine du nombre obtenu directement par Favre, pour la chaleur dégagée dans la combinaison du palladium avec l'hydrogène, en faisant fonctionner successivement dans son calorimètre deux couples zinc-platine et zinc-palladium.

Gay-Lussac et Thenard ont observé que les métaux alcalins, le potassium et le sodium, ont la propriété d'absorber l'hydrogène.

MM. Troost et Hautefeuille ont reconnu que le potassium hydrogéné et le sodium hydrogéné, chauffés en vase clos à une température suffisamment élevée, éprouvent une décomposition limitée par une tension de l'hydrogène, qui dépend de la température seule.

La dissociation du potassium hydrogéné et la dissociation du sodium hydrogéné sont des phénomènes analogues à la dissociation du palladium hydrogéné. L'existence d'une tension de dissociation de l'hydrogène, dépendant de la température seule, montre que l'hydrogène forme de véritables combinaisons chimiques avec le palladium et avec les métaux alcalins.

Le palladium hydrogéné Pa^2H, le potassium hydrogéné K^2H, le sodium hydrogéné Na^2H, appartiennent à la série des hydrures métalliques, dont le premier terme, l'hydrure de cuivre Cu^2H, a été obtenu par M. Wurtz, dans la réduction du sulfate de cuivre par l'acide hypophosphoreux.

L'étude de la dissociation permet ainsi de reconnaître l'existence de composés chimiques nettement définis. L'application du théorème de Carnot à la dissociation permet de calculer la chaleur dégagée par la combinaison de l'hydrogène avec les métaux, lorsque l'on possède, pour chaque hydrure métallique, une Table des tensions de dissociation. La théorie est d'accord avec l'observation dans le cas du palladium hydrogéné; jusqu'à présent les chaleurs de combinaison de l'hydrogène avec les métaux alcalins n'ont pas été mesurées directement.

§ 5.

Certains sels, tels que le carbonate de soude, perdent une partie de l'eau qu'ils renferment lorsqu'on les expose à l'air et se réduisent en poussière : ces sels sont *efflorescents.*

D'autres sels, tels que le carbonate de potasse et le sel marin, absorbent l'humidité de l'air et se dissolvent dans l'eau : ces sels sont *déliquescents.*

M. Debray a montré que l'efflorescence et la déliquescence sont des phénomènes soumis aux lois générales de la dissociation des systèmes hétérogènes.

Le phosphate de soude ordinaire

$$2NaO, HO, PHO^5 + 24HO,$$

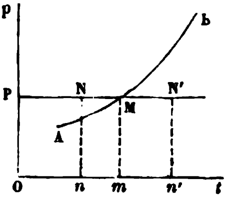
chauffé en vase clos dans le vide, perd une partie de son eau. La décomposition s'arrête à chaque température lorsque la tension de la vapeur d'eau atteint une valeur limite, qui dépend de la température seule. La tension limite de la vapeur

d'eau est la tension de dissociation, relative à la température considérée; cette tension de dissociation croît à mesure que la température s'élève.

L'action exercée par un sel sur l'humidité répandue dans l'air est une conséquence de la dissociation du sel.

Si l'on prend pour abscisses les températures, pour ordonnées les tensions de dissociation de la vapeur d'eau correspondantes, la courbe des tensions de dissociation ou la courbe de dissociation est représentée en AB (*fig.* 84).

Fig. 84.



Les propriétés de la courbe de vaporisation indiquées précédemment, en partant de la théorie des cycles irréversibles, s'appliquent à la courbe de dissociation. Cette courbe divise le plan en deux régions, qui jouissent de propriétés distinctes :

1° *A gauche de la courbe de dissociation, le seul phénomène possible est l'absorption de la vapeur d'eau par le sel.*

2° *A droite de la courbe de dissociation, le seul phénomène possible est la vaporisation d'une partie de l'eau contenue dans le sel.*

3° *La courbe de dissociation est le lieu des points du plan pour lesquels l'absorption de la vapeur d'eau est un phénomène réversible.*

Supposons que la vapeur d'eau répandue dans l'air ait une

tension invariable, représentée par l'ordonnée OP. Menons par le point P une parallèle à l'axe des températures. Cette parallèle coupe la courbe de dissociation au point M.

Lorsque le point figuratif occupe sur la ligne PM une position N, située à gauche du point M, le sel peut absorber de la vapeur d'eau contenue dans l'air. Lorsque le point figuratif occupe sur la ligne PM une position N' située à droite du point M, le sel peut abandonner une partie de l'eau qu'il renferme. Lorsque la tension de la vapeur d'eau répandue dans l'air conserve une valeur constante, un sel exposé à l'air peut absorber aux basses températures de la vapeur d'eau contenue dans l'air; le même sel, à des températures plus élevées, peut émettre de la vapeur d'eau.

On peut suivre sur la ligne PM, parallèle à l'axe des températures, les phénomènes qui peuvent se produire à diverses températures lorsqu'un sel est exposé dans une atmosphère où la tension de la vapeur d'eau a une valeur constante. On pourrait suivre de même sur une parallèle à l'axe des pressions les phénomènes qui peuvent se produire lorsque le sel est exposé à une même température dans une atmosphère contenant des proportions variables de vapeur d'eau.

M. Debray a découvert, à propos de la dissociation du phosphate de soude ordinaire, un fait très important.

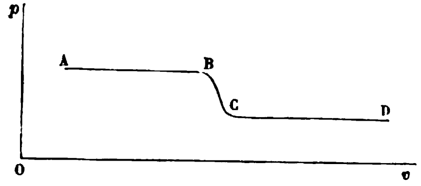
Le phosphate de soude ordinaire $2\,NaO, HO, PhO^5 + 24\,HO$ est chauffé en vase clos à une température déterminée : l'équilibre s'établit lorsque la tension de la vapeur acquiert la valeur limite, qui est la tension de dissociation relative à la température considérée. Si l'on enlève successivement la vapeur d'eau en maintenant la température constante, le sel émet de nouveau de la vapeur d'eau, et l'équilibre se rétablit lorsque la tension de dissociation a repris la valeur primitive. Ce résultat était facile à prévoir.

Si l'on continue à enlever de la vapeur d'eau en maintenant toujours la température constante, il arrive un moment où la tension de la vapeur diminue : cela pourrait encore s'expliquer en admettant que le sel soit sur le point de perdre entièrement son eau. Mais bientôt la tension de la vapeur d'eau acquiert de nouveau une valeur constante : elle conserve cette valeur, à mesure que l'on enlève de la vapeur.

On peut représenter ces phénomènes en supposant que le sel soit renfermé dans une enceinte dont on puisse agrandir le volume à volonté, comme on l'avait supposé à propos du carbonate de chaux. Prenons pour abscisses les volumes, pour ordonnées les tensions de dissociation de la vapeur d'eau : la température est constante.

A mesure que le volume augmente, le point figuratif décrit d'abord la ligne AB (*fig.* 85), parallèle à l'axe des volumes,

Fig. 85.



le point figuratif s'abaisse ensuite et, à partir du point C, le point figuratif décrit une droite CD parallèle à l'axe des volumes.

A la droite AB correspond une première tension de dissociation, fonction de la température seule : c'est la tension de dissociation du phosphate de soude ordinaire

$$2NaO, HO, PhO^5 + 24HO.$$

A la droite CD correspond une seconde tension de dissociation, fonction de la température seule : c'est la tension de

dissociation d'un phosphate de soude différent du premier phosphate. Ce nouveau phosphate a pour formule

$$2NaO, HO, PhO^5 + 14HO.$$

L'existence d'une tension de dissociation, fonction de la température seule, caractérise une combinaison chimique. Les expériences de M. Debray sur la dissociation du phosphate de soude ont fourni le premier exemple de phénomènes où une variation de la tension de dissociation révèle la formation de nouvelles combinaisons chimiques.

§ 6.

Les recherches de M. Isambert, sur la dissociation des chlorures ammoniacaux, ont offert de nouveaux exemples de phénomènes de dissociation.

On fait passer du gaz ammoniac, à une pression égale à celle de l'atmosphère, sur du chlorure d'argent, maintenu à une très basse température : le gaz est absorbé. Le chlorure d'argent ammoniacal est ensuite chauffé en vase clos et perd en partie son ammoniaque.

L'équilibre s'établit à chaque température, lorsque la pression du gaz ammoniac atteint une valeur limite, qui est la tension de dissociation relative à cette température. La tension de dissociation croît avec la température; l'ordonnée de la courbe de dissociation croît avec la température, comme le montre la *fig.* 82.

Si l'on maintient la température constante et si l'on enlève successivement le gaz ammoniac, on obtient une série d'états

d'équilibre, à chacun desquels correspond une tension de dissociation.

La tension de dissociation conserve d'abord une valeur constante : à cette tension correspond une combinaison de chlorure d'argent et d'ammoniaque ou un chlorure d'argent ammoniacal, ayant pour formule $Ag\,Cl, 3\,Az\,H^3$. Puis la tension diminue rapidement et prend de nouveau une valeur constante: à cette nouvelle tension correspond une nouvelle combinaison de chlorure d'argent et d'ammoniaque ou un nouveau chlorure d'argent ammoniacal ayant pour formule $2\,Ag\,Cl, 3\,Az\,H^3$.

M. Isambert a pu reconnaître également l'existence de deux combinaisons distinctes du chlorure de calcium et de l'ammoniaque. La combinaison la plus riche en ammoniaque

$$Ca\,Cl, 4\,Az\,H^3$$

possède, à une même température, une tension de dissociation supérieure à la tension de dissociation de la combinaison $Ca\,Cl, 2\,Az\,H^3$, moins riche en ammoniaque.

Les expériences de M. Isambert sur la dissociation des chlorures ammoniacaux offrent ainsi une confirmation des lois établies par M. Debray, à propos de la dissociation du carbonate de chaux et des phosphates de soude.

Faraday a liquéfié le gaz ammoniac, en décomposant par la chaleur le chlorure d'argent ammoniacal, renfermé dans un tube scellé; ce tube est recourbé de manière à refroidir la branche où se condense l'ammoniaque.

M. Isambert a donné, d'après ses expériences, une explication complète de tous les phénomènes relatifs à la liquéfaction de l'ammoniaque d'après la méthode de Faraday.

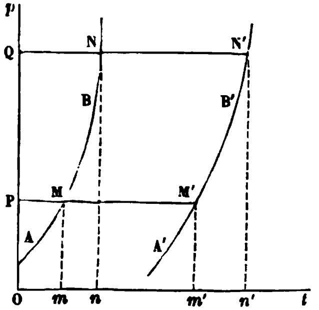
Supposons que l'on emploie, pour liquéfier l'ammoniaque, le chlorure d'argent $Ag\,Cl, 3\,Az\,H^3$. Voyons quelles sont le

conditions nécessaires pour obtenir ce composé et pour obtenir ensuite l'ammoniaque liquide en décomposant ce chlorure d'argent ammoniacal par la chaleur.

La courbe de dissociation du chlorure d'argent ammoniacal $AgCl, 3AzH^3$ est représentée en AB (*fig.* 86).

Supposons que l'on fasse passer le gaz ammoniac, sous une

Fig. 86.



pression égale à celle de l'atmosphère, sur le chlorure d'argent en vue de saturer ce chlorure de gaz ammoniac. Prenons une ordonnée OP égale à 1 atmosphère; menons par le point P une parallèle à l'axe des températures : cette parallèle coupe la courbe de dissociation au point M. L'abscisse O*m* de ce point M est la température extrême qu'il ne faudra pas dépasser dans l'expérience. A une température plus élevée, sous les mêmes pressions, le chlorure d'argent ammoniacal peut se décomposer.

Dans l'expérience de Faraday, la branche du tube recourbé, qui doit renfermer l'ammoniaque libre, est refroidie à zéro par exemple : à cette température la tension de vapeur de l'ammoniaque liquide est égale à $3^{atm},5$. A quelle température faut-il chauffer le chlorure d'argent ammoniacal pour liquéfier le gaz ammoniac?

Prenons une ordonnée OQ égale à $3^{atm},5$; menons par le

point Q une parallèle à l'axe des températures; cette parallèle coupe la courbe de dissociation au point N. L'abscisse O*n* de ce point N est la température minimum à laquelle il faut porter le chlorure d'argent ammoniacal pour obtenir la liquéfaction du gaz ammoniac.

On peut répéter les mêmes raisonnements sur le chlorure d'argent 2 Ag Cl, 3 Az H^3, moins riche que le premier en ammoniaque. La courbe de dissociation du second chlorure est représentée en A′B′ sur la même figure.

La droite PM rencontre la seconde courbe de dissociation au point M′. Si l'on fait passer le gaz ammoniac sur le chlorure d'argent à une température inférieure à O*m*′, on pourra obtenir le second chlorure ammoniacal.

La droite QN rencontre la seconde courbe de dissociation au point N′. Si l'on veut faire servir le chlorure

$$2\,Ag\,Cl,\ 3\,Az\,H^3$$

à la production de l'ammoniaque liquide, il faut porter ce sel à une température au moins égale à O*n*′.

Lorsque l'on veut répéter l'expérience de Faraday, il faut donner la préférence au chlorure d'argent le plus riche en ammoniaque; il n'est pas nécessaire de chauffer le tube de Faraday à une température aussi élevée que si l'on employait le chlorure le moins riche en ammoniaque. La production du chlorure d'argent le plus riche en ammoniaque exige que l'on opère à de basses températures; si la température s'élève, on peut obtenir le chlorure d'argent le moins riche en ammoniaque.

Les mêmes considérations s'appliquent aux combinaisons de l'ammoniaque avec le chlorure de calcium.

§ 7.

Les phénomènes de dissociation que l'on vient de passer rapidement en revue offrent, comme l'a remarqué H. Sainte-Claire Deville, la plus grande analogie avec les phénomènes de la vaporisation.

Les lois de la vaporisation ne sont mises en doute par personne. Supposons que l'on découvre demain un nouveau liquide et que l'on soumette ce liquide à l'action de la chaleur en vase clos. Le liquide émet de la vapeur : ce phénomène est prévu. On doit se demander aujourd'hui si cette vapeur n'a pas éprouvé une décomposition partielle : supposons que la vapeur n'éprouve aucune décomposition et que tout le monde soit d'accord sur ce premier point. Alors personne ne songera à contester que la vaporisation du liquide puisse être limitée par une tension de la vapeur à l'état de saturation.

La saturation des vapeurs est un phénomène établi sur des observations en si grand nombre qu'il ne vient pas à l'esprit de contester l'existence de cette propriété pour un liquide quelconque. Des expériences instituées pour démontrer l'existence de la saturation d'une vapeur sembleraient superflues.

Un corps solide ou liquide, chauffé en vase clos, éprouve une décomposition partielle et dégage des produits volatils : la décomposition est-elle limitée par une tension des produits volatils, qui dépende de la température seule?

Pour préciser davantage, un carbonate, chauffé en vase clos, dégage de l'acide carbonique : la décomposition du car-

bonate est-elle limitée par la pression? En d'autres termes, la décomposition de tous les carbonates est-elle soumise aux mêmes lois que la décomposition du carbonate de chaux?

Si l'on se laisse guider par l'analogie entre la décomposition par la chaleur et la vaporisation, on doit penser que la décomposition d'un carbonate quelconque doit être limitée par la pression, comme la décomposition du carbonate de chaux.

Toutefois les expériences de M. Debray sur la décomposition des carbonates de plomb et de magnésie paraissent en contradiction avec cette manière de voir : dans ces expériences la décomposition des carbonates de plomb et de magnésie n'est pas limitée par la pression (1). La décomposition des carbonates par la chaleur offrirait donc deux types de phénomènes distincts : la décomposition de certains carbonates serait limitée par la pression, la décomposition des autres carbonates serait illimitée.

La question est délicate. L'expérience, qui paraît, au premier abord, devoir trancher toute difficulté, n'apporte pas une solution aussi simple qu'on pourrait l'espérer.

L'expérience de M. Debray sur la décomposition du carbonate de chaux est l'expérience fondamentale, qui a fixé la loi de dissociation des systèmes hétérogènes. Examinons les propriétés du carbonate de chaux à une température et à une pression déterminées (2).

Prenons pour abscisses les températures, pour ordonnées les pressions : la courbe de dissociation du carbonate de chaux est représentée en AB (*fig.* 87). Un état particulier du carbonate de chaux, défini par des valeurs particulières de la tem-

---

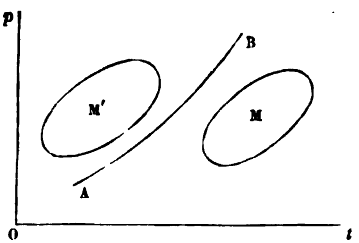
(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXVI, p. 513; 1878.

(2) *Bulletin de la Société philomathique*, 7e série, t. III, p. 31; 1878.

pérature et de la pression, est représenté par la position d'un point figuratif. Lorsque ce point se trouve situé à gauche de la courbe de dissociation du carbonate de chaux, le seul changement d'état possible est la combinaison de l'acide carbonique avec la chaux. Au contraire, lorsque le point figuratif est situé à droite de la courbe de dissociation, le seul changement d'état possible est la décomposition du carbonate de chaux.

Supposons que nos procédés d'expérimentation soient, pour

Fig. 87.



un instant, limités par des valeurs de la température et de la pression, telles que le point figuratif soit astreint à être renfermé à l'intérieur d'une courbe fermée M, entièrement située à droite de la courbe de dissociation AB. Quelle sera alors l'histoire du carbonate de chaux dans la région M?

Le carbonate de chaux est décomposable par la chaleur. Cette décomposition a lieu avec absorption de chaleur : elle n'est pas limitée par la pression. L'acide carbonique ne se combine pas directement avec la chaux.

Supposons, au contraire, que nos procédés d'observation soient limités par d'autres valeurs de la pression et de la température, telles que le point figuratif soit astreint à être renfermé à l'intérieur d'une courbe fermée M′, entièrement si-

tuée à gauche de la courbe de dissociation. On lira alors dans les Traités de Chimie, à propos du carbonate de chaux :

Le carbonate de chaux est indécomposable par la chaleur. L'acide carbonique se combine directement avec la chaux. Cette combinaison a lieu avec dégagement de chaleur : elle n'est pas limitée par la pression.

Fort heureusement, les températures et les pressions accessibles à l'observation peuvent varier entre des limites assez étendues pour rectifier l'histoire du carbonate de chaux. L'expérience de M. Debray sur la dissociation du carbonate de chaux dissipe tous les doutes relativement au mode de décomposition du carbonate de chaux par la chaleur.

En est-il de même pour les carbonates de plomb et de magnésie? Ne peut-on pas interpréter des expériences, où la décomposition de ces carbonates s'est présentée comme une décomposition illimitée, en admettant que, dans ces expériences mêmes, la pression et la température soient restées comprises entre des limites tracées par une courbe analogue à la courbe M?

La décomposition des carbonates de plomb et de magnésie peut s'interpréter de deux façons différentes dans l'état actuel de nos connaissances. Il en est de même à propos d'un grand nombre de décompositions chimiques, qui fournissent des produits volatils, et que l'on regarde aujourd'hui comme des décompositions illimitées.

§ 8.

Lorsque l'on prépare du cyanogène en chauffant du cyanure

de mercure, on trouve dans la cornue, à la fin de l'opération, un résidu solide de couleur noire. Ce corps a même composition chimique que le cyanogène gazeux : on lui a donné le nom de *paracyanogène* et on l'a considéré comme une modification allotropique du cyanogène gazeux.

H. Rose a reconnu que le paracyanogène chauffé dans un courant de gaz inerte, tel que l'azote ou l'acide carbonique, se transforme entièrement en cyanogène.

MM. Troost et Hautefeuille ont déterminé la loi qui régit la transformation du paracyanogène en cyanogène gazeux. La transformation du paracyanogène, chauffé en vase clos, est limitée à chaque température par une tension du cyanogène gazeux, qui dépend uniquement de la température. Cette tension limite, que MM. Troost et Hautefeuille ont appelée *tension de transformation,* croît avec la température.

Ce mode de transformation est analogue à la dissociation du carbonate de chaux ou à la vaporisation : il peut se représenter, de la même manière, par un tracé graphique.

Si l'on prend pour abscisses les températures, pour ordonnées les tensions de transformation correspondantes, on obtient une courbe des tensions de transformation ou une courbe de transformation, ayant des propriétés analogues aux propriétés des courbes de vaporisation ou de dissociation.

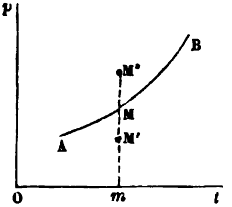
Cette courbe de transformation permet d'expliquer facilement l'expérience de Rose. Menons une parallèle à l'axe des pressions (*fig.* 88); cette parallèle coupe la courbe de transformation AB au point M. On peut suivre sur cette parallèle les phénomènes qui peuvent se produire sous diverses pressions, lorsque la température conserve une valeur invariable, marquée par l'abscisse O*m*.

Lorsque le point figuratif occupe une position M″, située au-dessus de la courbe de transformation ou à gauche de

cette courbe, le seul changement d'état possible est la transformation du cyanogène en paracyanogène.

Lorsque le point figuratif occupe une position M′, située au-dessous de la courbe de transformation ou à droite de cette courbe, le seul changement d'état possible est la transformation du paracyanogène en cyanogène. Le paracyanogène se transforme en cyanogène gazeux à une température déterminée sous une pression M′m inférieure à la tension de transformation correspondante Mm. Le courant de gaz inerte, dans l'expérience de Rose, a pour effet d'enlever le cyanogène au fur et à mesure qu'il se produit, et d'empêcher, par con-

Fig. 88.



séquent, un accroissement de pression du cyanogène, qui aurait pour effet de limiter la transformation.

Doit-on considérer la transformation du paracyanogène en cyanogène comme un phénomène d'un caractère particulier, analogue à la dissociation? Est-il possible, au contraire, de rattacher directement la transformation du paracyanogène en cyanogène au phénomène de la vaporisation?

Laissons de côté, pour un instant, le paracyanogène et le cyanogène. Supposons que l'on décrive devant un physicien l'expérience suivante :

« On chauffe en vase clos et dans le vide un corps solide A. L'enceinte se remplit d'un fluide aériforme A′, ayant exac-

tement la même composition chimique que le corps solide A. Il s'établit à chaque température un état d'équilibre, auquel correspond une tension du fluide aériforme A′ : cette tension limite est indépendante du volume de l'enceinte et dépend de la température seule. »

Comment interpréter cette expérience sans voir dans le fluide aériforme A′ la vapeur émise par le corps solide A?

Revenons alors au paracyanogène et au cyanogène. Lorsque l'équilibre est établi à une certaine température, on peut voir dans le cyanogène gazeux la vapeur saturée émise par le paracyanogène ou le cyanogène solide à la température de l'expérience.

On peut faire une objection à cette interprétation. Le cyanogène gazeux peut être liquéfié et solidifié; le cyanogène solide est très volatil, le paracyanogène, au contraire, est peu volatil dans les basses températures. Un même corps pourrait donc exister à la même température sous deux états solides différents auxquels correspondraient des tensions de vapeur inégales.

L'étude du phosphore lève cette difficulté.

§ 9.

Les expériences de Schrœtter ont démontré que le phosphore solide peut exister à la même température sous deux états différents : le phosphore blanc et le phosphore rouge. La transformation du phosphore a été depuis l'objet de nombreuses recherches. MM. Hittorf, Lemoine, Troost et Hautefeuille ont déterminé les conditions dans lesquelles s'opère

cette transformation. Les expériences de MM. Troost et Hautefeuille offrent un intérêt particulier au point de vue qui nous occupe actuellement.

Le phosphore blanc, chauffé dans le vide en vase clos, se réduit d'abord en vapeur : à une température déterminée, la vapeur acquiert une tension maximum, qui est la tension de la vapeur saturée émise par le phosphore blanc.

Lorsque l'on maintient la température invariable pendant un certain temps, la tension de la vapeur de phosphore s'abaisse progressivement, en même temps que du phosphore rouge se dépose; puis la tension de la vapeur de phosphore atteint une valeur minimum qui limite la transformation du phosphore : cette valeur minimum ou cette valeur limite a été désignée par MM. Troost et Hautefeuille sous le nom de *tension de transformation* du phosphore.

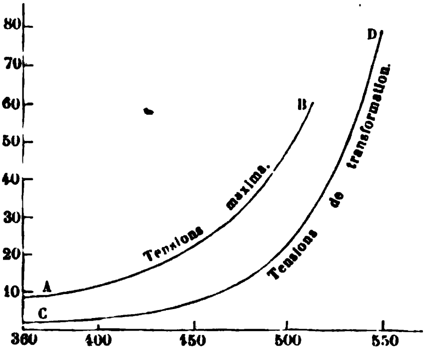
Le Tableau suivant renferme, d'après les expériences de MM. Troost et Hautefeuille, les tensions maxima ou les tensions de vapeur du phosphore blanc et les tensions de transformation du phosphore à diverses températures. Les tensions sont évaluées en atmosphères.

TEMPÉRATURES.	TENSIONS maxima.	TENSIONS de transformation.
360°	3,2	0,12
440	7,5	1,75
487	»	6,8
494	18,0	»
503	21,9	»
510	»	10,8
511	26,2	»
531	»	16,0
550	»	31,0
577	»	56,0

Si l'on prend pour abscisses les températures, pour ordonnées les tensions de vapeur, la courbe des tensions maxima ou des tensions de vapeur du phosphore blanc est représentée en AB (*fig.* 89); la courbe des tensions de transformation est représentée en CD. Cette seconde courbe est placée au-dessous de la première.

M. Hittorf a considéré le premier la tension de transfor-

Fig. 89.



mation du phosphore comme la tension de la vapeur saturée émise par le phosphore rouge. Cette opinion n'a pas été acceptée par MM. Troost et Hautefeuille, qui établissent la distinction suivante entre les tensions de vapeur et les tensions de transformation ([1]).

« Le phénomène de la vaporisation d'un corps considéré sous deux états physiques différents, comme l'eau et la glace à zéro par exemple, est limité par une seule et même tension de vapeur, tandis que les corps susceptibles de se vaporiser et de se transformer présentent successivement deux tensions

([1]) *Annales scientifiques de l'École Normale supérieure*, 2e série, t. II, p. 276; 1873.

différentes correspondant l'une au phénomène de vaporisation, l'autre à celui de la transformation. »

La distinction entre la tension de vapeur et la tension de transformation, établie par MM. Troost et Hautefeuille, repose sur cette opinion accréditée, que l'état solide ou liquide des corps n'exerce aucune influence sur la tension de vapeur. Il s'agissait donc finalement de savoir si la glace et l'eau liquide à zéro, par exemple, émettent des vapeurs ayant la même tension.

Ce sont précisément les expériences de MM. Troost et Hautefeuille qui ont conduit à reprendre l'étude de cette question. Si l'on admet, conformément aux principes de la Thermodynamique, que les vapeurs émises par l'eau liquide et par la glace à une même température aient des tensions différentes, rien ne s'oppose à admettre que le phosphore blanc et le phosphore rouge puissent avoir aussi à une même température des tensions de vapeur différentes.

La seule différence qui existe entre l'eau liquide et la glace d'une part, le phosphore blanc et le phosphore rouge d'autre part, consiste en ceci : les deux courbes de tensions de vapeur de l'eau sont assez voisines pour que l'observation ne puisse les séparer, tandis que les deux courbes de tensions de vapeur du phosphore solide sont nettement séparées.

Les expériences de MM. Troost et Hautefeuille sur la transformation du phosphore peuvent ainsi s'interpréter en admettant que la tension de transformation soit la tension de la vapeur saturée émise par le phosphore rouge : ces expériences rentrent ainsi dans la classe des phénomènes de vaporisation.

Les deux courbes de tensions de vapeur du phosphore jouissent de propriétés générales que l'on a eu déjà l'occasion de rappeler.

A gauche de la courbe de vaporisation du phosphore blanc, le seul changement d'état que puisse éprouver le phosphore

blanc est la condensation de la vapeur; à droite de cette courbe, le seul changement d'état que puisse éprouver le phosphore blanc est la vaporisation.

A gauche de la courbe de vaporisation du phosphore rouge, le seul changement d'état que puisse éprouver le phosphore rouge est la condensation de la vapeur; à droite de cette courbe, le seul changement d'état que puisse éprouver le phosphore rouge est la vaporisation.

Dans l'intervalle compris entre les deux courbes, le phosphore blanc peut se vaporiser, et la vapeur de phosphore peut se condenser à l'état de phosphore rouge. La vaporisation du phosphore blanc peut ainsi amener la formation du phosphore rouge : la vapeur de phosphore peut ainsi servir d'intermédiaire entre le phosphore blanc et le phosphore rouge.

§ 10.

La transformation du phosphore blanc en phosphore rouge peut s'effectuer directement, sans vaporisation du phosphore. Il suffit d'exposer le phosphore blanc à la lumière pour le transformer en phosphore rouge. La transformation directe du phosphore blanc en phosphore rouge peut être assimilée à un changement d'état physique, tel que la fusion.

Si l'on admet que la transformation directe du phosphore blanc en phosphore rouge soit influencée par la pression, comme la fusion, le théorème de Carnot est immédiatement applicable à cette transformation.

D'après les expériences de Favre, le phosphore blanc dégage de la chaleur en passant à l'état de phosphore rouge. D'un

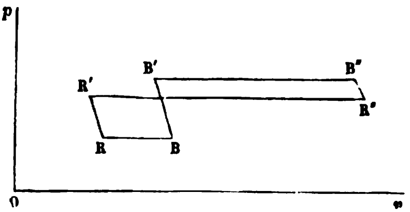
autre côté, le phosphore rouge est plus dense que le phosphore blanc. D'après le théorème de Carnot, la pression, sous laquelle la transformation directe du phosphore est un phénomène réversible, augmente à mesure que la température s'élève.

Si l'on prend pour abscisses les températures, pour ordonnées les pressions correspondantes, la courbe de transformation directe du phosphore ou, pour abréger, la courbe de transformation du phosphore a une ordonnée croissante lorsque la température s'élève. Comment cette courbe est-elle placée par rapport aux courbes de vaporisation du phosphore?

La solution de cette question est donnée par la considération des cycles isothermiques.

Prenons pour abscisses les volumes, pour ordonnées les pressions. Soit B (*fig.* 90) la position du point figuratif

Fig. 90.



lorsque le phosphore blanc est pris à une certaine température sous la pression à laquelle la transformation directe du phosphore est un phénomène réversible à cette température.

Imaginons le cycle suivant d'opérations effectuées à cette température invariable :

1° Le phosphore blanc se transforme en phosphore rouge. Le point figuratif décrit la ligne BR, parallèle à l'axe des volumes.

2° Le phosphore rouge est amené, à l'état solide, de la

pression initiale à la pression de la vapeur émise par le phosphore rouge.

On se trouve en présence de deux hypothèses : la tension de vapeur du phosphore rouge peut être supérieure ou inférieure à la pression initiale. Prenons d'abord la première hypothèse; nous examinerons ensuite la seconde hypothèse.

Le phosphore rouge est comprimé. Le point figuratif décrit une ligne RR′, qui diffère peu d'une parallèle à l'axe des pressions.

3° Le phosphore rouge se vaporise. Le point figuratif décrit la ligne R′R″, parallèle à l'axe des volumes.

4° La vapeur de phosphore est amenée à la pression de la vapeur de phosphore blanc. On sait, d'après les expériences de MM. Troost et Hautefeuille, que la tension de la vapeur de phosphore blanc est supérieure à la tension de la vapeur de phosphore rouge. Le point figuratif décrit la ligne R″B″.

5° La vapeur de phosphore se condense à l'état de phosphore blanc. Le point figuratif décrit la ligne B″B′, parallèle à l'axe des volumes.

6° Le phosphore blanc est ramené à l'état initial. Le point figuratif décrit la ligne B′B, qui diffère peu d'une parallèle à l'axe des pressions.

Le cycle est fermé, réversible et isothermique : le travail externe est nul. Le cycle est composé de deux boucles, dont les aires doivent être égales.

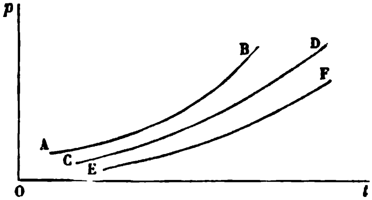
Examinons maintenant la seconde hypothèse : supposons que la tension de vapeur du phosphore rouge soit inférieure à la pression initiale. Si l'on tient compte de ce fait d'expérience que la tension de vapeur du phosphore blanc est supérieure à la tension de vapeur du phosphore rouge, il est facile de voir que le point figuratif ne peut décrire un cycle à deux boucles. La seconde hypothèse doit donc être rejetée.

La courbe de transformation du phosphore est donc néces-

sairement située au-dessous des courbes de vaporisation. Dans la *fig.* 91, la courbe AB est la courbe de vaporisation du phosphore blanc; la courbe CD est la courbe de vaporisation du phosphore rouge : ces deux courbes sont données par les expériences de MM. Troost et Hautefeuille. La courbe EF est la courbe de transformation du phosphore.

La transformation du phosphore blanc en phosphore rouge a lieu avec dégagement de chaleur. Si l'on assimile la courbe de transformation du phosphore aux courbes de fusion en général, on a les propriétés suivantes : à gauche de la courbe de transformation du phosphore, le phosphore blanc peut passer à l'état de phosphore rouge, sans que la transformation inverse puisse avoir lieu; à droite de la courbe de transformation du phosphore, le phosphore rouge peut passer à l'état de phosphore blanc, sans que la transformation inverse puisse avoir lieu.

Fig. 91.



Les trois courbes de la figure permettent de suivre les changements que le phosphore peut éprouver. On peut suivre la marche des phénomènes qui s'effectuent à une température constante sous des pressions variables, en suivant une parallèle à l'axe des pressions. On peut suivre la marche des phénomènes qui s'effectuent sous une pression constante à des températures variables, en suivant une parallèle à l'axe des volumes.

La considération du cycle précédent permet d'obtenir une

valeur approchée de la chaleur absorbée dans la transformation directe du phosphore blanc en phosphore rouge.

Le cycle est fermé, réversible et isothermique : la somme algébrique des quantités de chaleur absorbées dans les différentes opérations du cycle est nulle.

Dans la première opération, le phosphore blanc, en passant à l'état de phosphore rouge, absorbe une quantité de chaleur l. Dans la troisième opération, le phosphore rouge, en se vaporisant, absorbe une quantité de chaleur L'. Dans la cinquième opération, la vapeur de phosphore, en se condensant à l'état de phosphore blanc, dégage une quantité de chaleur L, en appelant L la chaleur de vaporisation du phosphore blanc.

Si l'on néglige les quantités de chaleur absorbées dans les opérations 2, 4 et 6, comme des quantités nécessairement très faibles, on voit que la quantité de chaleur l est sensiblement égale à l'excès de la quantité de chaleur L sur la quantité de chaleur L'.

Ainsi, *la chaleur absorbée dans la transformation du phosphore blanc en phosphore rouge est sensiblement égale à l'excès de la chaleur de vaporisation du phosphore blanc sur la chaleur de vaporisation du phosphore rouge*.

Cette relation approchée n'est rigoureusement exacte, comme on l'a vu précédemment, que dans le cas seul où la température et la pression correspondent au triple point, c'est-à-dire au point de rencontre des trois courbes de la *fig.* 91.

§ 11.

Dans les systèmes hétérogènes, que l'on vient d'examiner, la

dissociation est limitée à chaque température par une tension de dissociation qui dépend de la température seule. En est-il de même dans le cas des systèmes homogènes? La dissociation de la vapeur d'eau, par exemple, est-elle limitée par une tension de dissociation qui soit une fonction de la température seule (¹)?

L'analogie avec les changements d'état physique, tels que la vaporisation, ne peut ici servir de guide. La vapeur d'eau, à une température suffisamment élevée, se décompose partiellement en oxygène et hydrogène. On part d'un premier état, représenté par une vapeur; on arrive à un second état représenté par le mélange de trois gaz, la vapeur d'eau, l'oxygène et l'hydrogène. On ne voit pas de phénomènes analogues parmi les changements d'état physique.

L'expérience seule peut indiquer les propriétés fondamentales qui caractérisent la dissociation des systèmes homogènes. Les recherches de M. Ditte sur les acides sélénhydrique et tellurhydrique, de M. Lemoine sur l'acide iodhydrique, offrent les données nécessaires pour résoudre la question que l'on vient de poser à propos des systèmes homogènes.

L'acide sélénhydrique, par exemple, est chauffé en vase clos, à une température déterminée; l'équilibre s'établit au bout d'un certain temps. Le gaz est partiellement décomposé. L'enceinte renferme un mélange d'acide sélénhydrique non décomposé, d'hydrogène et de vapeur de sélénium; la pression de ce mélange a une certaine valeur.

Pour apprécier la quantité d'acide sélénhydrique non décomposé par la chaleur, M. Ditte refroidit subitement le mélange. L'analyse du mélange refroidi donne le rapport de

---

(¹) *Bulletin de la Société philomathique*, 7ᵉ série, t. IV, p. 32; 1879.

l'acide sélénhydrique non décomposé à la quantité d'acide sélénhydrique primitivement introduite dans l'appareil ou la proportion d'acide sélénhydrique non décomposé.

On fait une seconde série d'expériences en introduisant dans le vase clos une quantité d'acide sélénhydrique plus considérable. Supposons, pour fixer les idées, cette nouvelle quantité d'acide sélénhydrique double de la première. On porte l'acide sélénhydrique à la même température que dans la première série d'expériences. Lorsque l'équilibre est établi, on refroidit subitement le gaz et on l'analyse.

La proportion d'acide sélénhydrique non décomposé est la même que dans la première série d'expériences.

Que faut-il conclure de ces expériences? Considérons le mélange d'acide sélénhydrique non décomposé, d'hydrogène et de vapeur de sélénium, lorsque l'équilibre est établi dans les deux expériences, à la même température, sous le même volume; les poids du mélange dans les deux expériences sont entre eux dans le rapport de 1 à 2; la composition du mélange est la même dans les deux expériences.

Il en résulte que dans les deux expériences les pressions de l'acide sélénhydrique non décomposé sont entre elles dans le rapport de 1 à 2; les pressions de l'hydrogène devenu libre sont entre elles dans le rapport de 1 à 2; les pressions de la vapeur de sélénium devenue libre sont entre elles dans le rapport de 1 à 2. Les pressions du mélange formé par les éléments dissociés, hydrogène et vapeur de sélénium, sont également dans le rapport de 1 à 2.

Si l'on conserve le terme de *tension de dissociation* pour exprimer, sous forme abrégée, la tension du mélange formé par les éléments dissociés, il faut conclure que, dans la dissociation de l'acide sélénhydrique, la tension de dissociation n'est plus fonction de la température seule. A une même température, la tension de dissociation dépend de la quan-

tité d'acide sélénhydrique introduite dans le vase clos où s'opère la décomposition de l'acide sélénhydrique par la chaleur.

On a supposé que, dans les deux expériences, les poids d'acide sélénhydrique, primitivement introduit dans la même enceinte, sont entre eux dans le rapport de 1 à 2; on a choisi ce rapport simple pour simplifier le langage. En réalité, les expériences de M. Ditte montrent que la composition du mélange formé par l'acide sélénhydrique non décomposé et par ses éléments dissociés reste la même lorsque la quantité d'acide sélénhydrique introduite primitivement dans l'enceinte reste comprise entre certaines limites. La conclusion précédente n'est pas modifiée.

Lorsque la quantité d'acide sélénhydrique, introduite primitivement dans l'enceinte, dépasse certaine limite, la fraction de l'acide sélénhydrique, dissociée à une même température, dépend de la quantité d'acide sélénhydrique soumise à l'action de la chaleur. A plus forte raison, la tension de dissociation n'est pas une fonction de la température seule. C'est le point essentiel qu'il s'agissait d'établir.

Les expériences de M. Lemoine sur la dissociation de l'acide iodhydrique conduisent aux mêmes résultats.

Ainsi, *la tension de dissociation des mélanges homogènes n'est pas une fonction de la température seule.*

Cette propriété fondamentale établit une distinction tranchée entre la dissociation des systèmes hétérogènes et la dissociation des systèmes homogènes.

Dans le cas des systèmes hétérogènes, la tension de dissociation est une fonction de la température seule : il existe une relation entre la tension de dissociation et la température.

Dans le cas des systèmes homogènes, la fraction du corps composé qui est dissociée, lorsque l'équilibre est établi à une

pression et à une température déterminées, dépend en général de la pression et de la température. La fraction dissociée, indépendante de la pression entre certaines limites, peut augmenter à mesure que la température s'élève; elle peut atteindre un maximum et diminuer ensuite, lorsque la température continue à s'élever.

On ne peut conclure de là que la tension de dissociation augmente et passe par un maximum; car il n'y a plus, dans le cas des systèmes homogènes, une tension de dissociation qui soit fonction de la température seule. Il ne peut être question d'établir une relation entre la tension de dissociation et la température.

Dès l'instant où il n'existe plus de tension de dissociation qui soit fonction de la température seule, l'analogie avec les changements d'état physique, tels que la vaporisation, disparaît. Les relations communes aux changements d'états physiques et à la dissociation des systèmes hétérogènes cessent d'être applicables.

Il devient impossible de transporter aux systèmes homogènes les propriétés établies à propos des changements d'état physique. Le principe de Watt ou de la paroi froide, par exemple, qui joue un rôle si important dans la vaporisation, s'applique uniquement à la dissociation des systèmes hétérogènes, où la tension de dissociation est une fonction de la température seule. Le raisonnement très simple qui sert à établir le principe de Watt suppose que la tension de la vapeur fournie par ce liquide dépende de la température seule; ce raisonnement ne s'applique plus aux systèmes homogènes.

Il ne peut être question d'appliquer le théorème de Carnot aux systèmes homogènes en vue de calculer la chaleur mise en jeu dans la dissociation. La dissociation des systèmes homogènes est un phénomène beaucoup plus complexe que la dissociation des systèmes hétérogènes : l'évaluation de la chaleur

mise en jeu dans la dissociation des systèmes homogènes est un problème particulier, dont la solution ne peut être renfermée dans une application directe du théorème de Carnot.

La vaporisation d'un liquide est le changement d'état le plus simple : l'observation a établi facilement l'existence d'une tension de vapeur à chaque température. La fusion d'un corps solide est un phénomène plus difficile à observer : on était loin de se douter de l'influence que pouvait exercer la pression sur la température de fusion d'un corps solide avant la Thermodynamique. On traite maintenant la vaporisation et la fusion comme deux phénomènes analogues : la dissociation des systèmes hétérogènes rentre dans la même catégorie de phénomènes.

Les phénomènes physiques et les phénomènes chimiques ont une parenté étroite; la Thermodynamique a resserré ces liens de famille. Les réactions chimiques, de natures si diverses, offrent des exemples de systèmes beaucoup plus complexes que les systèmes simples, que l'on s'était habitué à considérer uniquement à propos des changements d'état physique : l'étude des réactions chimiques ouvre un vaste champ aux applications de la théorie mécanique de la chaleur.

DEUXIÈME PARTIE.

INTRODUCTION.

La Thermodynamique ou la Théorie des effets mécaniques de la chaleur comprend deux Parties bien distinctes.

La première Partie repose sur la notion de l'équivalent mécanique de la chaleur et sur le théorème de Carnot. Elle est indépendante de toute hypothèse sur la nature de la chaleur : l'accord entre la théorie et l'observation est assez satisfaisant pour donner à cette partie de la théorie de la chaleur un caractère de certitude égal à celui que présente la Mécanique générale.

On peut comparer cette partie de la chaleur à un pays entièrement exploré et arrivé déjà à un degré avancé de civilisation. La Physique expérimentale avait divisé la contrée en un certain nombre de provinces, et y avait bâti des villes : la théorie a lié les villes et les provinces, autrefois isolées, par des voies de communication d'un accès facile. Chaque jour de nouvelles constructions surgissent, de nouvelles voies sont ouvertes sur ces terrains, dont la carte est tracée.

La seconde Partie de la Thermodynamique est loin d'être aussi avancée. La nature de la chaleur nous est encore inconnue, la constitution de la matière nous échappe ; le sujet est à peine effleuré.

Si l'on jette les yeux sur une Carte du continent africain, dressée il y a une cinquantaine d'années, on y trouve des indications sur une partie du littoral : l'intérieur de l'Afrique est un mystère. Depuis, de hardis explorateurs, partis de différents points de la côte, ont pénétré à l'intérieur du continent par des voies diverses et ont découvert les richesses d'un pays regardé anciennement comme un vaste désert.

La carte de la seconde Partie de la Thermodynamique est encore à faire. Cette contrée inconnue a été attaquée à la fois sur plusieurs points par des procédés divers. Nous essayerons de raconter quelques-uns des voyages d'exploration entrepris à la recherche de la nature de la chaleur. Des Notes ajoutées à la fin du Volume permettront de suivre plus facilement les itinéraires des voyageurs.

CHAPITRE XIX.

CHALEUR SPÉCIFIQUE ABSOLUE.

Définition de la chaleur spécifique absolue. — Gaz parfaits. — La chaleur spécifique absolue est indépendante de l'état physique, de la densité et de la température.

§ 1.

La quantité de chaleur absorbée dans une transformation se compose, en général, de deux parties : la chaleur consommée en travail externe et la variation de la chaleur interne.

Ce mode de décomposition de la chaleur de transformation a été introduit dans la Thermodynamique par M. Clausius. On a pu voir, dans la première Partie, l'utilité de la distinction établie par M. Clausius, entre le travail externe et la chaleur interne.

Indépendamment de toute hypothèse relative à la nature du mouvement qui constitue la chaleur, la variation de la chaleur interne se compose elle-même de deux parties : la variation de la chaleur réellement existante à l'intérieur du corps et la chaleur consommée par le travail interne.

Si l'on suppose une transformation élémentaire, éprouvée par l'unité du poids d'un corps, le rapport qui existe entre la variation de la chaleur réellement existante à l'extérieur du corps et la variation de la température a été désigné par M. Clausius sous le nom de *chaleur spécifique absolue.*

D'après M. Clausius, la quantité de chaleur absorbée dans une transformation élémentaire, se compose ainsi de trois parties :

1° La chaleur consommée en travail externe;

2° L'accroissement de la chaleur réellement existante à l'intérieur du corps;

3° La chaleur consommée en travail interne.

D'après la définition précédente, l'accroissement de la chaleur réellement existante à l'intérieur d'un corps, ayant pour poids l'unité ou le kilogramme, est égale au produit de la chaleur spécifique absolue par l'accroissement de température qu'éprouve le corps dans une transformation élémentaire.

La chaleur spécifique absolue se distingue nettement, par la définition même, de la chaleur spécifique sous pression constante, et de la chaleur spécifique sous volume constant.

La chaleur spécifique sous pression constante est directement accessible à l'observation. La chaleur spécifique sous volume constant peut être déterminée également par l'observation dans le cas des gaz. Si la détermination directe de la chaleur spécifique sous volume constant offre de grandes difficultés dans le cas des corps solides ou liquides, le théorème de Carnot peut fournir toutefois, d'une manière indirecte, la valeur de cet élément important.

La considération de la chaleur spécifique sous pression constante et de la chaleur spécifique sous volume constant a été introduite depuis longtemps dans l'étude de la Physique,

---

(1) *Théorie mécanique de la chaleur,* t. I, p. 263.

avant qu'il fût question de Thermodynamique. Pour cette raison, afin d'éviter toute confusion dans le langage, ces deux chaleurs spécifiques sont souvent désignées sous le nom de *chaleurs spécifiques vulgaires*.

Les chaleurs spécifiques vulgaires varient en général avec l'état du corps. Si l'on suppose l'état d'un corps déterminé par des valeurs particulières de la température et de la pression, à chaque état particulier du corps peuvent correspondre des valeurs particulières de la chaleur spécifique sous pression constante et de la chaleur spécifique sous volume constant.

En est-il de même pour la chaleur spécifique absolue? La chaleur spécifique absolue varie-t-elle avec la pression et avec la température?

Macquorn Rankine admettait que la chaleur spécifique absolue conserve une valeur constante, tant que le corps conserve le même état physique, mais que la chaleur spécifique absolue change de valeur lorsque le corps change d'état physique. Dans cette opinion, lorsqu'un corps peut se présenter à l'état solide, à l'état liquide et à l'état gazeux, à chacun de ces trois états correspond une valeur particulière de la chaleur spécifique absolue.

M. Clausius admet, au contraire, que la chaleur spécifique absolue est indépendante de l'état physique. Dans cette opinion, à chaque corps correspond une chaleur spécifique absolue, qui conserve une valeur invariable lorsque le corps est solide, liquide ou gazeux.

Il n'est pas possible, en général, de démontrer par l'expérience l'exactitude de cette proposition.

La chaleur absorbée par un corps qui éprouve une transformation se compose de trois parties : la chaleur consommée en travail externe, la chaleur consommée en travail interne, et la variation de la chaleur réellement existante à l'intérieur du corps. En admettant que l'expérience permette de mesurer la

chaleur absorbée dans une transformation, en admettant qu'il soit toujours possible de faire la part du travail externe, l'évaluation du travail interne nous échappe entièrement; il est donc impossible, en général, de déduire des observations la variation qu'éprouve la chaleur réellement existante à l'intérieur d'un corps ou la chaleur spécifique absolue de ce corps.

Il est toutefois un cas, où la chaleur consommée en travail interne peut être considérée comme négligeable : c'est le cas des gaz qui se rapprochent de l'état parfait. Dans ce cas, il est facile de reconnaître que la chaleur réellement existante à l'intérieur du gaz dépend uniquement de la température.

Lorsqu'un corps éprouve, en général, une transformation sans variation de chaleur, une portion de la chaleur réellement existante est consommée en travail externe et en travail interne. Ce dernier travail est nul dans le cas des gaz parfaits; par suite, lorsqu'un gaz parfait se détend sans variation de chaleur et sans effectuer de travail externe, la quantité de chaleur réellement existante doit demeurer constante, la variation de température doit être nulle. C'est ce qui a lieu lors de l'expansion du gaz dans le vide (p. 119).

Dans le cas des gaz parfaits, la quantité de chaleur réellement existante dépend uniquement de la température. La quantité de chaleur absorbée par le gaz parfait, qui éprouve une transformation élémentaire, se compose alors de deux parties : la chaleur nécessaire pour échauffer le gaz sous volume constant et la chaleur consommée par le travail extérieur.

La quantité de chaleur nécessaire pour échauffer l'unité de poids du gaz sous volume constant est égale au produit de la chaleur spécifique sous volume constant par l'accroissement de la température. La chaleur spécifique du gaz parfait sous volume constant est une quantité invariable; l'accroissement de la chaleur réellement existante est alors proportionnel à

l'élévation de la température. La chaleur spécifique absolue du gaz parfait se confond alors avec la chaleur spécifique du gaz sous volume constant.

§ 2.

Si l'on admet, en général, que la chaleur réellement existante à l'intérieur d'un corps dépende uniquement de la température, on peut démontrer facilement que la chaleur spécifique absolue de ce corps est indépendante, de l'état physique du corps, de sa densité et de sa température ([1]).

Considérons un corps qui puisse exister, à la même température et à la même pression, sous deux états différents, que nous désignerons par A et A′. Désignons par K et K′ les chaleurs spécifiques absolues du corps sous chacun de ces états A et A′.

Considérons d'abord l'unité de poids du corps sous l'état A, à une certaine température et à une certaine pression. Imaginons ensuite le cycle d'opérations suivantes effectuées sur l'unité de poids du corps :

1° On élève la température du corps A d'un degré au-dessus de la température initiale.

2° A la nouvelle température, le corps passe de l'état A à l'état A′.

3° On abaisse d'un degré la température du corps A′, de manière à revenir à la température initiale.

([1]) *Bulletin de la Société philomathique*, t. XII, p. 15; 1875. — *Encyclopédie chimique*, t. I, 2ᵉ fasc., p. 427.

4° A la température initiale, le corps passe de l'état A' à l'état A.

Le cycle est fermé : la quantité de chaleur réellement existante à l'intérieur du corps est la même au commencement et à la fin des opérations. La quantité de chaleur réellement existante à l'intérieur du corps n'a pas changé dans les opérations 2 et 4; chacune de ces opérations s'effectue à une température constante.

Dans la première opération, la quantité de chaleur réellement existante augmente de la quantité K. Dans la troisième opération, la quantité de chaleur réellement existante diminue de la quantité K'. Ces deux quantités de chaleur K et K' sont égales.

En d'autres termes, la chaleur spécifique absolue du corps est la même sous les deux états A et A'.

Considérons un corps à une certaine température sous une certaine pression. Imaginons le cycle d'opérations suivantes, effectuées sur l'unité de poids du corps :

1° On élève la température du corps d'un degré au-dessus de la température initiale, sous une pression constante égale à la pression initiale.

2° On comprime le corps à la nouvelle température : la pression prend une nouvelle valeur.

3° On abaisse d'un degré la température du corps, maintenu sous la nouvelle pression, de manière à revenir à la température initiale.

4° On diminue la pression exercée sur le corps, en maintenant la température invariable, de manière à revenir à la pression initiale.

Le cycle est fermé. La quantité de chaleur réellement existante à l'intérieur du corps est la même au commencement

et à la fin des opérations. La quantité de chaleur réellement existante à l'intérieur du corps n'a pas changé dans les opérations 2 et 4 : chacune de ces opérations s'effectue à une température constante.

Dans la première opération, la quantité de chaleur réellement existante s'accroît de la quantité K, en appelant K la chaleur spécifique absolue du corps à la température initiale et à la pression initiale.

Dans la troisième opération, la quantité de chaleur réellement existante diminue de la quantité K′, en appelant K′ la chaleur spécifique absolue du corps à la température initiale et sous une pression supérieure à la pression initiale.

Les deux quantités de chaleur K et K′ sont égales.

En d'autres termes, la chaleur spécifique absolue du corps, à une même température, est indépendante de la pression supportée par le corps.

Considérons un gaz à une certaine température, sous une certaine pression. Imaginons le cycle d'opérations suivantes, effectuées sur l'unité de poids du gaz :

1° On diminue la pression, en maintenant la température constante, de manière à amener le gaz à l'état parfait.

2° On élève d'un degré la température du gaz parfait sous la nouvelle pression.

3° On comprime le gaz parfait, à la nouvelle température, de manière à revenir à la pression initiale.

4° On refroidit le gaz sous la pression initiale et on le ramène à la température initiale.

Le cycle est fermé. La quantité de chaleur réellement existante à l'intérieur du gaz est la même au commencement et à la fin des opérations. La quantité de chaleur réellement existante à l'intérieur du gaz n'a pas changé dans les opérations

1 et 3 : chacune de ces opérations s'effectue à une température constante.

Dans la seconde opération, la quantité de chaleur réellement existante s'accroît de la quantité K, en appelant K la chaleur spécifique absolue du gaz parfait sous la nouvelle pression et à la température initiale.

Dans la quatrième opération, la quantité de chaleur réellement existante diminue de la quantité K', en appelant K' la chaleur spécifique absolue du gaz à la température initiale et sous la pression initiale.

Les deux quantités de chaleur K et K' sont égales. La chaleur spécifique absolue est indépendante de la pression; la chaleur spécifique absolue d'un gaz à une certaine température est égale à la chaleur absolue du même gaz, à l'état parfait et à la même température.

La chaleur spécifique absolue d'un gaz parfait se confond avec la chaleur spécifique du gaz sous volume constant; cette dernière chaleur spécifique est indépendante de la température. La chaleur spécifique absolue d'un gaz est donc indépendante de la température.

D'ailleurs la chaleur spécifique absolue d'un corps est indépendante de l'état physique du corps ou de la pression que supporte le corps; par suite la chaleur spécifique absolue d'un corps est indépendante de la température.

En résumé, la chaleur spécifique absolue d'un corps est indépendante de l'état physique du corps, de la pression et de la température. Soit que le corps existe à l'état solide, à l'état liquide ou à l'état gazeux, soit que le corps soit soumis à des pressions variables et à des températures invariables, la chaleur spécifique absolue du corps conserve dans tous les cas une valeur invariable.

CHAPITRE XX.

CHALEUR ET LUMIÈRE.

Réduction, par M. Clausius, du théorème de Carnot aux principes de la Mécanique générale. — La chaleur considérée comme mouvement vibratoire. — Chaleur de transformation élémentaire. — Travail intérieur sous volume constant.

§ 1.

La notion de l'équivalent mécanique de la chaleur conduit à considérer tous les phénomènes produits par la chaleur comme des effets dus à des modes de mouvement. La chaleur réellement existante à l'intérieur d'un corps peut être représentée par la force vive d'un mouvement indéterminé qui constitue la chaleur.

Il semble dès lors naturel de rechercher la nature du mouvement intime qui constitue la chaleur, dans l'espoir d'obtenir directement un principe fondamental qui régisse les phénomènes calorifiques. Le mouvement de chaque particule peut être rapporté à l'existence d'une force, dirigée vers un centre fixe et représentée par une fonction de la distance de la parti-

cule au centre fixe. La découverte de cette fonction de la distance semble, au premier abord, devoir présenter la même importance que le principe de l'attraction universelle dans l'Astronomie.

Képler a déduit de l'observation les lois qui régissent le mouvement des planètes autour du Soleil. Newton a déduit des lois de Képler le principe de la gravitation universelle. Ce principe unique règle tous les mouvements des astres : c'est la base de la Mécanique céleste.

L'étude de la chaleur se présente dans des conditions bien différentes. Les mouvements intimes des particules échappent à l'observation; la figure des trajectoires que décrivent les particules nous est entièrement inconnue. On ne peut pas demander à la forme des trajectoires la loi des distances : on est réduit à faire des hypothèses sur la nature du mouvement intime qui constitue la chaleur.

De semblables hypothèses, pour devenir plausibles, doivent se vérifier par leurs conséquences : elles doivent fournir des résultats qui soient d'accord avec l'expérience. La première partie de la Thermodynamique repose sur la notion d'équivalence et sur le théorème de Carnot. Si l'on considère la chaleur comme un mode particulier de mouvement, la notion d'équivalence résulte immédiatement. Une hypothèse faite sur la nature du mouvement calorifique doit se trouver d'accord avec le théorème de Carnot, pour être acceptée. Cette condition est nécessaire : est-elle suffisante ?

Les recherches de M. Clausius sur la réduction du théorème de Carnot aux principes généraux de la Mécanique donnent la solution de cette question (1).

---

(1) *Comptes rendus de la Société rhénane des Sciences naturelles*, 1870. — *Annales de Poggendorff*, t. CXLIII, p. 142. — *Journal de Physique théorique et appliquée*, t. I, p. 72.

M. Clausius a traité le problème dans toute sa généralité. Chacun des points matériels, dont l'ensemble constitue un corps, se meut périodiquement sur une trajectoire fermée dont la figure est laissée arbitraire : la durée seule de la période est déterminée pour chaque état du corps.

Lorsque le corps éprouve une transformation élémentaire réversible, le travail effectué par chaque point du système est exprimé en fonction de la masse du point matériel, de sa vitesse moyenne et de la durée d'une période. Le travail élémentaire, tant extérieur qu'intérieur, effectué par un corps soumis à une transformation élémentaire réversible, est la somme des quantités analogues pour tous les points matériels qui constituent le système.

La chaleur absorbée par le corps, qui éprouve une transformation élémentaire réversible, se compose de deux parties : l'une est la chaleur absorbée par le travail dont il vient d'être question ; l'autre partie est l'accroissement de la chaleur réellement existante à l'intérieur du corps. Si l'on admet que la force vive moyenne du mouvement périodique, qui constitue la chaleur, soit proportionnelle à la température absolue, la chaleur réellement existante dans un corps est le produit de trois facteurs : le poids du corps, sa chaleur spécifique absolue et la température absolue.

La quantité de chaleur absorbée dans une transformation élémentaire réversible par l'unité de poids d'un corps s'exprime alors simplement en fonction de la chaleur spécifique absolue, de la température et de la durée d'une période du mouvement calorifique. L'expression de la chaleur de transformation élémentaire satisfait au théorème de Carnot. Si l'on divise la chaleur de transformation élémentaire par la température absolue, la somme des quotients ainsi obtenus est nulle pour tout cycle fermé et réversible.

Le théorème de Carnot est ainsi réduit par M. Clausius aux principes généraux de la Mécanique. L'état d'un corps est défini par deux variables : la température absolue et la durée d'une période du mouvement qui constitue la chaleur. Les figures des trajectoires décrites par chaque particule, la loi suivant laquelle la force appliquée à chaque molécule varie avec la distance sont indéterminées.

Si l'on admet que la chaleur consiste en un mouvement périodique des particules, si l'on admet que la force vive moyenne du mouvement périodique soit proportionnelle à la température absolue, le théorème de Carnot est une conséquence directe de cette hypothèse.

Il existe une infinité de mouvements périodiques. Le théorème de Carnot peut ainsi se réduire aux principes généraux de la Mécanique d'une infinité de manières.

Est-il possible de faire un choix parmi les mouvements périodiques en nombre infini qui peuvent représenter la chaleur?

§ 2.

Le Soleil, la flamme d'une bougie nous envoient à la fois de la chaleur et de la lumière. Les lois de propagation de la lumière s'appliquent également à la propagation de la chaleur : la chaleur se réfléchit, se réfracte, se polarise comme la lumière.

Un faisceau de lumière solaire, en traversant un prisme de verre, se sépare en un nombre infini de faisceaux, dont chacun constitue une radiation simple, caractérisée par une valeur

particulière de l'indice de réfraction. Chacune de ces radiations simples peut déterminer la sensation de la lumière et peut déterminer en même temps une élévation de température sur le réservoir d'un thermomètre ou d'une pile thermo-électrique. Chaque radiation simple peut produire à la fois les phénomènes de la lumière et de la chaleur.

Lorsqu'une radiation simple se réfléchit à la surface d'un corps, l'intensité du faisceau réfléchi est plus faible que l'intensité du faisceau incident; le rapport de ces deux intensités est le pouvoir réflecteur, variable avec la nature de la substance réfléchissante, avec la nature de la radiation simple et l'angle d'incidence. La réflexion altère la chaleur dans le même rapport que la lumière : le pouvoir réflecteur est le même pour la chaleur et pour la lumière.

Lorsqu'une radiation simple traverse un milieu diaphane, la lumière et la chaleur sont absorbées dans les mêmes proportions.

Lorsqu'une radiation simple se polarise à la suite de réflexions ou de réfractions, la proportion de chaleur polarisée est la même que la proportion de lumière polarisée.

Une radiation simple se comporte toujours de la même manière, soit au point de vue de la lumière, soit au point de vue de la chaleur. Quelles que soient les modifications apportées à une radiation simple, la chaleur partage toujours le même sort que la lumière.

La détonation d'une arme à feu produit la lumière et le son. L'onde lumineuse peut se propager dans l'air ou dans le vide, l'onde sonore ne se propage pas dans le vide. Dans l'air. l'onde lumineuse et l'onde sonore marchent avec des vitesses bien différentes. Le son et la lumière correspondent à deux ondes distinctes par leurs modes particuliers de propagation.

Chaque radiation simple correspond, au contraire, à une

onde unique qui peut produire à la fois le phénomène de la lumière et le phénomène de la chaleur.

On a expliqué les expériences les plus délicates de l'Optique en admettant que la lumière soit produite par un mouvement vibratoire. Pourquoi ne chercherait-on pas à expliquer les phénomènes de la chaleur, en considérant la chaleur comme un mouvement vibratoire analogue aux mouvements lumineux?

Babinet a proposé, en 1838, une *Théorie de la chaleur dans l'hypothèse des vibrations;* il est revenu sur le même sujet en 1866 (1).

§ 3.

Lorsqu'un point matériel, primitivement au repos, est sollicité par une force dirigée vers un centre fixe et proportionnelle à la distance du point au centre fixe, le point matériel est animé d'un mouvement vibratoire, de part et d'autre du centre fixe, analogue au mouvement d'un pendule soumis à l'action de la pesanteur.

L'amplitude de ce mouvement vibratoire est la distance maximum du point matériel au centre fixe. La demi-force vive moyenne dans ce mouvement vibratoire est la moitié du produit que l'on obtient en multipliant l'amplitude par la valeur moyenne de la force agissant sur le point matériel (2).

Si l'on considère la chaleur comme le résultat d'un mouvement vibratoire, on peut partager tous les points matériels

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. VII, p. 781; t. LXIII, p. 581 et 662.

(2) *Voir* la Note A.

appartenant à un corps en trois groupes égaux, tels que les vibrations de ces trois groupes s'effectuent d'une manière identique dans trois directions rectangulaires.

Lorsque le corps considéré est à une certaine température, la force vive moyenne de chaque point matériel a une valeur déterminée. Lorsque le corps éprouve une transformation élémentaire réversible, on peut regarder le déplacement de chaque centre fixe comme ayant une valeur insensible ; la demi-force vive moyenne éprouve un accroissement; l'amplitude éprouve également un accroissement. A cet accroissement d'amplitude correspond un travail égal au produit de l'accroissement d'amplitude par la valeur moyenne de la force qui agit sur le point matériel.

Si l'on considère l'ensemble de tous les points matériels, qui constituent le corps, la chaleur absorbée par le corps, dans une transformation élémentaire, se compose de deux parties :

1° La chaleur correspondant à l'accroissement de la demi-force vive moyenne de tous les points matériels. Cette quantité de chaleur est l'accroissement de la chaleur réellement existante à l'intérieur du corps;

2° La chaleur consommée par un travail égal à la somme des produits obtenus en multipliant l'accroissement d'amplitude de chaque point matériel par la valeur moyenne de la force agissant sur ce point. Cette quantité de chaleur est la chaleur consommée par le travail externe et par le travail interne.

Si l'on admet, comme on l'a supposé dans le Chapitre précédent, que la chaleur réellement existante à l'intérieur d'un corps dépende uniquement de la température, la force vive moyenne du système est une fonction de la température absolue.

Le théorème de Carnot permet de déterminer cette fonc-

tion. D'après l'extension donnée au théorème de Carnot par M. Clausius, si l'on divise la chaleur de transformation élémentaire par la température absolue, la somme des quotients ainsi obtenus est nulle, pour tout cycle fermé et réversible.

En exprimant cette condition, le calcul amène au résultat suivant : *La chaleur réellement existante à l'intérieur d'un corps est proportionnelle à la température absolue.*

Lorsque le poids du corps est égal à l'unité de poids, l'accroissement de la chaleur réellement existante à l'intérieur d'un corps est égal au produit de l'accroissement de la température par une quantité constante, égale à la chaleur spécifique absolue.

On retrouve ainsi la propriété établie dans le Chapitre précédent : *La chaleur spécifique absolue d'un corps est indépendante de l'état du corps.*

Dans la théorie vibratoire de la chaleur, l'état d'un corps est défini par deux variables : la température absolue et l'amplitude du mouvement vibratoire. On peut, d'ailleurs, remplacer l'amplitude par la durée d'une période du mouvement vibratoire : l'état du corps est alors défini par la température absolue et par la durée du mouvement vibratoire. La chaleur de transformation élémentaire est alors exprimée en fonction de deux variables et des accroissements de ces deux variables.

En résumé, la théorie que l'on vient d'exposer est une simple assimilation de la chaleur à la lumière. La notion de température s'introduit dans la théorie, en admettant ce seul principe : la chaleur réellement existante à l'intérieur d'un corps dépend uniquement de la température.

§ 4.

La théorie vibratoire de la chaleur conduit à une expression de la chaleur de transformation élémentaire, identique à l'expression donnée en premier lieu par M. Clausius.

La théorie donnée par M. Clausius a un caractère de généralité beaucoup plus élevé. Le mouvement qui constitue la chaleur est un mouvement périodique, dont la nature reste indéterminée; si l'on admet que la force vive moyenne de ce mouvement périodique soit proportionnelle à la température absolue, l'expression de la chaleur de transformation élémentaire donne une démonstration immédiate du théorème de Carnot ([1]).

La théorie de M. Clausius est tellement générale, qu'il semble bien inutile d'y apporter une restriction, en assimilant le mouvement calorifique au mouvement lumineux; mais cette restriction même permet de préciser la nature de certains phénomènes. Il suffira de citer un exemple.

Si l'on admet que la chaleur consiste en un mouvement périodique des particules, tel que chaque particule soit soumise à des actions mutuelles exercées par les autres particules, le travail effectué dans une transformation élémentaire peut se représenter d'une manière fort simple. Un accroissement infiniment petit de la distance qui sépare les deux particules correspond à un travail élémentaire égal

([1]) *Voir* la Note B.

au produit de la force qui agit entre les deux molécules par l'accroissement infiniment petit de la distance qui les sépare. Le travail effectué par le corps est la somme de quantités analogues.

Lorsque le corps éprouve un changement de volume, la distance de deux particules varie : il est alors facile de concevoir l'existence du travail effectué par le corps. Il n'en est plus de même lorsque la transformation s'accomplit sous volume constant : la distance de deux particules ne varie pas, le travail effectué par le corps doit être nul, si l'on estime ce travail d'après la règle précédente.

Lorsqu'un corps est chauffé sous volume constant, le travail externe est nul : en est-il de même pour le travail intérieur?

Si le travail intérieur est nul dans cette transformation, la chaleur spécifique sous volume constant doit se confondre avec la chaleur spécifique absolue. La chaleur spécifique absolue est indépendante de l'état du corps : la chaleur spécifique sous volume constant doit être indépendante de l'état du corps. En est-il ainsi réellement?

Lorsqu'un même corps peut se présenter à l'état liquide et à l'état de gaz ou de vapeur, la chaleur spécifique du corps à l'état liquide est notablement supérieure à la chaleur spécifique du corps à l'état de vapeur. La chaleur spécifique de l'eau liquide à zéro est prise pour unité dans la calorimétrie; la chaleur spécifique de la vapeur d'eau, sous la pression de l'atmosphère entre 120 et 220 degrés est égale à 0,48051, d'après les expériences de Regnault.

Dans le cas de l'eau liquide à zéro, la différence entre la chaleur spécifique sous pression constante et la chaleur spécifique sous volume constant est égale, comme on l'a vu précédemment (p. 198) à 0,0005. La chaleur spécifique sous volume constant de l'eau liquide à zéro est égale à 0,9995.

La chaleur spécifique sous volume constant de la vapeur d'eau, dans les conditions que l'on vient d'indiquer, est notablement inférieure à la chaleur spécifique sous pression constante de la vapeur (p. 269).

Il faut donc conclure, de cette comparaison entre les chaleurs spécifiques sous volume constant de l'eau sous les deux états, que l'échauffement de l'eau sous volume constant, sous l'un des deux états au moins, est nécessairement accompagné d'un travail intérieur.

On a pris l'eau pour exemple; on pourrait prendre également beaucoup d'autres corps et l'on arriverait à la même conclusion. Lorsque l'on chauffe un corps sous volume constant, une partie de la chaleur fournie au corps peut être consommée en travail intérieur. L'existence du travail intérieur sous volume constant paraît inconciliable avec une expression du travail intérieur, qui renferme le changement de la distance de deux particules.

L'existence du travail intérieur sous volume constant s'interprète, au contraire, d'une manière fort simple dans la théorie vibratoire de la chaleur. Le travail effectué par un corps, qui éprouve une transformation élémentaire, est égal à la somme des produits obtenus en multipliant la valeur moyenne de la force, qui produit le mouvement vibratoire, par l'accroissement de l'amplitude.

Lorsqu'un corps est chauffé sous volume constant, il suffit que l'amplitude de l'oscillation varie pour qu'il y ait travail intérieur. Lorsque l'amplitude reste constante, le travail intérieur est nul : ce dernier cas est celui des gaz parfaits.

Le cas des gaz parfaits donne lieu à une remarque.

Lorsqu'un gaz parfait se détend dans le vide, la température du gaz ne varie pas : on conclut de là, d'une manière

très juste, que l'expansion du gaz dans le vide n'est accompagnée d'aucun travail intérieur (p. 123). Que faut-il en conclure relativement aux forces intérieures?

Si l'on admet que le travail intérieur dépende des actions mutuelles qui s'exercent entre les particules et des distances de ces particules, il faut conclure, de l'absence du travail intérieur, que les actions mutuelles sont nulles dans le cas des gaz parfaits. C'est ce que l'on dit habituellement.

Si l'on admet, au contraire, que le travail intérieur dépende des forces qui produisent le mouvement vibratoire et de l'amplitude de l'oscillation, il faut conclure, de l'absence du travail intérieur, que l'amplitude conserve une valeur invariable dans le cas des gaz parfaits.

Les deux expressions du travail intérieur conduisent à des conclusions diamétralement opposées. Si l'on suppose que des actions mutuelles s'exercent entre les diverses particules d'un corps, il est intéressant de savoir si, en réalité, ces actions mutuelles deviennent nulles dans le cas des gaz parfaits. On aura l'occasion de revenir sur ce sujet dans l'un des Chapitres suivants.

CHAPITRE XXI.

LOI DE DULONG ET PETIT.

Énoncé de M. Clausius. — Corps simples et corps composés. — Applications. — Coefficient de détente des combinaisons gazeuses. — Travail intérieur dans la dilatation des gaz sous pression constante. — Travail intérieur dans la détente adiabatique des gaz. — Comparaison des gaz et des solides.

§ 1.

Dulong et Petit, en comparant les chaleurs spécifiques des corps simples, pris à l'état solide, aux poids atomiques de ces corps simples, ont énoncé la loi suivante :

Le produit du poids atomique d'un corps simple par la chaleur spécifique de ce corps à l'état solide est une quantité constante pour tous les corps simples (p. 202).

Depuis, des relations analogues ont été établies pour les alliages métalliques, pour les corps composés à l'état solide et pour les gaz.

Ces relations empiriques se vérifient dans un grand nombre de cas, mais elles sont souvent en défaut. Les exceptions sont

assez nombreuses pour qu'il devienne impossible de considérer la loi de Dulong et Petit comme une loi rigoureuse.

Regnault a cherché une explication des anomalies présentées par la loi de Dulong et Petit en admettant « que la capacité calorifique des corps se compose de leur chaleur spécifique proprement dite et de la chaleur que ces corps absorbent à l'état de chaleur latente, en augmentant de volume. Le résultat donné par l'expérience est donc un résultat complexe dans lequel, heureusement, la chaleur spécifique, proprement dite, domine assez pour que la loi élémentaire ne soit pas complètement violée. »

Le théorème de Carnot permet aujourd'hui d'évaluer la chaleur de dilatation des corps solides et de faire la part de la chaleur que ces corps absorbent en augmentant de volume. Cette quantité de chaleur est une fraction tellement faible de la quantité de chaleur spécifique mesurée dans les expériences, que l'explication est insuffisante pour rendre compte des écarts, souvent considérables, que présentent certains corps, lorsque l'on essaye de leur appliquer la loi de Dulong et Petit.

A l'époque où Regnault effectuait ses recherches sur les chaleurs spécifiques, il ne pouvait être question que des chaleurs spécifiques vulgaires : chaleur spécifique sous pression constante et chaleur spécifique sous volume constant. La loi de Dulong et Petit n'est pas générale, si l'on prend l'une ou l'autre de ces chaleurs spécifiques vulgaires.

M. Clausius, en introduisant dans la Thermodynamique la notion de la chaleur spécifique absolue, a montré que la loi de Dulong et Petit est une loi exacte et générale, lorsque l'on substitue aux chaleurs spécifiques vulgaires les chaleurs spécifiques absolues (1).

---

(1) *Théorie mécanique de la chaleur*, p. 283; 1862.

Il y a deux cas à distinguer, suivant qu'il s'agit de corps simples ou de corps composés.

Dans le cas des corps simples, la loi de Dulong et Petit, rectifiée dans le sens des chaleurs spécifiques absolues, peut s'établir de deux manières différentes : on peut appliquer des propriétés démontrées dans la première Partie de la Thermodynamique ; on peut appliquer les idées émises par M. Clausius au sujet du mouvement qui constitue la chaleur.

§ 2.

Si l'on appelle, pour abréger, *corps d'une même série,* les corps qui se dilatent et se compriment de la même manière, on a établi précédemment (p. 206) les propriétés suivantes, qui découlent du théorème de Carnot :

1° *Le produit de la densité par la chaleur spécifique sous pression constante a la même valeur pour tous les corps de la même série.*

2° *Le produit de la densité par la chaleur spécifique sous volume constant a la même valeur pour tous les corps de la même série.*

On peut ajouter une troisième propriété, conséquence immédiate des deux premières :

Le rapport de la chaleur spécifique sous pression constante à la chaleur spécifique sous volume constant est le même pour tous les corps de la même série.

Ceci posé, considérons différents corps simples à divers

états physiques. On peut toujours imaginer que ces corps simples soient amenés à une température et sous une pression telles que ces différents corps simples existent dans ces conditions à l'état de gaz parfaits.

Ces gaz parfaits suivent les mêmes lois de dilatation et de compressibilité ; ils appartiennent à une même série et jouissent, par conséquent, de la propriété suivante :

Le produit de la densité par la chaleur spécifique sous volume constant a la même valeur pour tous les gaz simples à l'état parfait.

On appelle *poids atomique* des corps simples les poids de ces corps pris à l'état gazeux parfait sous le même volume et dans les mêmes conditions de température et de pression.

La chaleur spécifique sous volume constant des gaz parfaits se confond avec la chaleur spécifique absolue.

On peut transformer ainsi l'énoncé précédent :

Le produit du poids atomique par la chaleur spécifique absolue a la même valeur pour tous les corps simples.

La chaleur spécifique absolue est indépendante de l'état physique des corps. Le dernier énoncé s'applique donc à tous les corps simples, quel que soit d'ailleurs l'état physique de ces corps.

On retrouve ainsi la loi générale, énoncée pour la première fois par M. Clausius.

Lorsqu'un corps simple est pris à l'état solide, liquide ou gazeux, en dehors de l'état gazeux parfait, les chaleurs spécifiques vulgaires n'ont aucune relation nécessaire avec la chaleur spécifique absolue.

La loi de Dulong et Petit appliquée aux chaleurs spéci-

fiques vulgaires des corps simples, pris en dehors de l'état gazeux parfait, peut être exacte, si les corps simples appartiennent à la même série; mais, d'une manière générale, la loi de Dulong et Petit, appliquée aux chaleurs spécifiques vulgaires des corps simples, pris en dehors de l'état gazeux parfait, n'est plus exacte.

La loi de Dulong et Petit, rectifiée dans le sens des chaleurs spécifiques absolues, se présente ici, pour les corps simples, comme une conséquence de propriétés établies précédemment, au moyen du théorème de Carnot, en dehors de toute hypothèse sur la nature de la chaleur.

On arrive directement au même résultat en admettant, d'après M. Clausius, que la chaleur consiste en un mouvement périodique des particules. L'état d'un corps est alors défini par deux variables : la température absolue et la durée de la révolution du mouvement périodique qui constitue la chaleur. L'expression qui en résulte pour la chaleur de transformation élémentaire conduit à la même loi ([1]).

La coïncidence des résultats que l'on obtient en appliquant deux procédés en apparence différents n'a rien qui doive surprendre. Lorsqu'on prend pour variables la température absolue et la durée de révolution du mouvement calorifique, l'expression de la chaleur de transformation élémentaire renferme en elle-même le théorème de Carnot, sur lequel repose la première méthode.

([1]) *Bulletin de la Société philomathique*, 7ᵉ sér., t. I, p. 3; 1876. — *Encyclopédie chimique*, t. I, 2ᵉ fasc., p. 430.

§ 3.

Le cas des corps composés se ramène immédiatement au cas des corps simples.

Lorsque la température d'un corps s'élève d'un degré, l'accroissement de la chaleur réellement existante à l'intérieur du corps est égal au produit du poids du corps par sa chaleur spécifique absolue. On peut énoncer ainsi la loi de Dulong et Petit relative aux corps simples :

Lorsque l'on élève d'un degré la température des atomes des corps simples, l'accroissement de la chaleur réellement existante est le même pour tous les corps simples.

Considérons maintenant un corps composé. La chaleur spécifique absolue est indépendante de l'état physique : pour une même élévation de température, l'accroissement de la chaleur réellement existante, lorsque les atomes sont combinés, est la même que si les atomes étaient libres.

Ainsi, *lorsque l'on élève d'un degré la température d'un corps composé, l'accroissement de la chaleur réellement existante à l'intérieur du corps composé est égal à la somme des accroissements correspondants lorsque les atomes sont libres.*

Si l'on appelle *poids atomique moyen* d'un corps composé le quotient obtenu en divisant le poids du corps composé par le nombre des atomes qui entrent dans la constitution du corps composé, une transformation de calcul des plus simples conduit à l'énoncé suivant :

Le produit du poids atomique moyen d'un corps composé

par sa chaleur spécifique absolue est une quantité constante pour tous les corps composés ; cette quantité constante est la même que pour les corps simples.

On retrouve ainsi la loi générale énoncée pour la première fois par M. Clausius.

Les chaleurs spécifiques vulgaires d'un corps composé n'ont pas de relations nécessaires avec la chaleur spécifique absolue de ce corps composé. Dès lors, le produit du poids atomique moyen d'un corps composé par l'une de ses chaleurs spécifiques vulgaires peut avoir une valeur variable pour les divers corps composés.

La loi de Dulong et Petit, prise dans le sens des chaleurs spécifiques absolues, est une loi exacte et générale, pour tous les corps simples ou composés. La loi de Dulong et Petit, prise dans le sens des chaleurs spécifiques vulgaires, pour les corps simples ou composés, peut être exacte ou inexacte : elle ne peut pas être considérée comme une loi générale.

La loi de Dulong et Petit a plusieurs applications.

§ 4.

Lorsque des gaz simples se combinent pour former un composé gazeux, le coefficient de détente de la combinaison gazeuse peut se déduire du coefficient de détente des gaz simples et de la condensation de la combinaison gazeuse ([1]).

([1]) *Voir* la Note C.

Le coefficient de détente adiabatique d'un gaz parfait est égal au rapport de la chaleur spécifique sous pression constante à la chaleur spécifique sous volume constant ; ce rapport est sensiblement égal à 1, 4 pour les gaz simples.

Lorsque deux gaz simples se combinent pour former un composé gazeux, le volume du composé peut être égal à la somme des volumes des gaz composants ou inférieur à cette somme. Dans ce dernier cas, la fraction de condensation ou la condensation est une fraction dont le numérateur est égal à l'excès de la somme des volumes des gaz composants sur le volume du gaz composé et dont le dénominateur est égal à la somme des volumes des gaz composants.

Lorsque la combinaison gazeuse est dépourvue de travail intérieur, la loi de Dulong et Petit conduit à la relation suivante :

La différence entre le coefficient de détente des gaz simples et le coefficient de détente de la combinaison gazeuse est égale au produit de la condensation par le nombre 0, 4.

Cette relation, en général, est d'autant plus voisine de l'exactitude, que le travail intérieur dans la combinaison gazeuse est plus faible.

Au moyen de cette relation, il est possible de déterminer la condensation dans certains corps composés, lorsque la densité de l'un des éléments à l'état de gaz parfait est inconnue, comme cela a lieu pour la vapeur de carbone.

D'après les expériences de Cazin (p. 65), le coefficient de détente de l'oxyde de carbone est égal au coefficient de détente des gaz simples. L'oxyde de carbone est un gaz difficilement liquéfiable; si l'on regarde ce gaz comme étant voisin de l'état parfait, la relation précédente conduit à admettre que la condensation est nulle dans l'oxyde de carbone.

On retrouve ainsi l'hypothèse généralement acceptée par les chimistes relativement à la constitution de l'oxyde de carbone.

Dans l'acide carbonique, le travail intérieur est sensible, la condensation est égale à $\frac{1}{3}$ d'après l'hypothèse généralement acceptée par les chimistes. Si l'on applique à ce gaz la relation précédente, on trouve pour coefficient de détente le nombre 1,26 : les expériences de Cazin donnent pour le coefficient de détente de l'acide carbonique un nombre sensiblement supérieur, 1,294.

Dans le protoxyde d'azote, la condensation est aussi égale à $\frac{1}{3}$. Le coefficient de détente calculé est encore 1,26 : les expériences de Cazin donnent pour coefficient de détente de ce gaz 1,285.

Dans l'acide sulfureux, la condensation est aussi égale à $\frac{1}{3}$, si l'on prend la densité de la vapeur de soufre aux températures élevées. D'après les expériences de Cazin, le coefficient de détente de ce gaz est égal à 1,262 : cette valeur coïncide avec la valeur calculée d'après la relation précédente.

La loi de Dulong et Petit peut donner, dans certains cas, des indications sur la constitution en volume des corps composés. La valeur de ces indications est d'ailleurs d'autant plus grande, que le travail intérieur a une valeur plus faible dans la combinaison gazeuse.

5

Lorsqu'un gaz se dilate sous une pression constante, telle que la pression de l'atmosphère, la quantité de chaleur ab-

sorbée par l'unité de poids, pour une élévation de température d'un degré, ou la chaleur spécifique du gaz sous pression constante, se compose de trois parties :

1° La chaleur spécifique absolue;

2° La chaleur consommée en travail externe;

3° La chaleur consommée en travail interne.

La chaleur spécifique sous pression constante est donnée par les expériences de Regnault.

La chaleur consommée en travail externe se calcule facilement, lorsque l'on connaît l'équivalent mécanique de la chaleur, la densité du gaz et son coefficient de dilatation sous pression constante.

Il existe, par conséquent, pour chaque gaz, une relation connue entre la chaleur spécifique absolue et la chaleur consommée en travail interne lorsque l'unité de poids du gaz éprouve, sous la pression de l'atmosphère, une élévation de température d'un degré.

Si l'on pouvait répondre que le travail intérieur fût rigoureusement nul pour un seul gaz se dilatant sous la pression de l'atmosphère, la chaleur spécifique absolue de ce gaz serait alors déterminée. La loi de Dulong et Petit permettrait de calculer les chaleurs spécifiques absolues de tous les corps en général.

On ne peut, malheureusement, affirmer qu'il existe un gaz rigoureusement dépourvu de travail intérieur; on ne peut prétendre à une valeur rigoureusement exacte de la chaleur spécifique absolue d'un gaz.

La loi de Dulong et Petit permet toutefois de comparer les quantités de chaleur consommées par le travail intérieur, lorsque deux gaz se dilatent sous une pression constante, telle que la pression de l'atmosphère ([1]).

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVIII, p. 95; 1869.

S'il s'agit de gaz simples, il suffit d'exprimer que le produit de la chaleur spécifique absolue de chaque gaz par son poids atomique a une valeur invariable, pour obtenir immédiatement une relation entre les quantités de chaleur absorbées par le travail interne dans la dilatation des deux gaz sous la pression de l'atmosphère. Si l'un des gaz est un gaz composé, le poids atomique qui figure dans la loi de Dulong et Petit est le poids atomique moyen du gaz composé.

On peut comparer, d'après cela, les quantités de chaleur consommées en travail interne lorsque l'hydrogène, l'air et l'acide carbonique se dilatent sous la pression de l'atmosphère.

Désignons par γ la chaleur consommée en travail interne par 1 kilogramme d'hydrogène, lorsque l'hydrogène, primitivement à la température de la glace fondante et sous la pression de l'atmosphère, éprouve une élévation de température de 1 degré sous la même pression.

Le tableau suivant renferme les quantités de chaleur consommées en travail interne pour l'air et l'acide carbonique, lorsque ces gaz, primitivement sous le même volume que l'hydrogène à la température de la glace fondante et sous la pression de l'atmosphère, éprouvent également une élévation de température d'un degré sous la même pression :

Hydrogène.............	γ
Air.................. ..	$1,0015\gamma + 0,013$,
Acide carbonique.......	$1,505\ \gamma + 0,146$.

D'après ce tableau, le travail interne croît en passant de l'hydrogène à l'air, de l'air à l'acide carbonique.

La loi de Dulong et Petit, appliquée aux chaleurs spécifiques absolues, conduit donc à ranger, sous le rapport du travail interne, l'hydrogène, l'air et l'acide carbonique, dans l'ordre que les expériences de MM. W. Thomson et Joule (p. 125) assignent à ces trois gaz.

§ 6.

La loi de Dulong et Petit, appliquée aux chaleurs spécifiques absolues, permet également de comparer les valeurs du travail interne lorsque deux gaz se détendent sans variation de chaleur ([1]).

La quantité de chaleur absorbée par un corps, qui éprouve une transformation élémentaire, se compose, en général, de trois parties :

1° L'accroissement de la chaleur réellement existante à l'intérieur du corps ;

2° La chaleur consommée en travail externe ;

3° La chaleur consommée en travail interne.

La somme de ces trois quantités de chaleur est nulle, lorsque la transformation élémentaire est adiabatique. Lorsque le poids du corps est égal à l'unité de poids, l'accroissement de la chaleur réellement existante est égale au produit de la chaleur spécifique absolue par l'accroissement de la température.

Une transformation élémentaire adiabatique établit, par conséquent, une relation entre la chaleur spécifique absolue, la variation de température, le travail externe et le travail interne.

D'un autre côté, la variation de température est liée à la variation de volume ou au travail externe par une relation établie dans la première Partie de la Thermodynamique.

En éliminant la variation de température éprouvée par le

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIII, p. 95; 1872.

corps entre ces deux relations, le rapport du travail interne au travail externe effectué dans la détente adiabatique est exprimé en fonction de la chaleur spécifique absolue, de la chaleur spécifique sous volume constant, de la température et du coefficient de dilatation sous volume constant.

Si l'on considère deux gaz qui éprouvent une détente adiabatique, à partir du même état initial, la loi de Dulong et Petit, appliquée aux chaleurs spécifiques absolues, permet de comparer, pour ces deux gaz, le rapport du travail interne au travail externe.

Désignons par r le rapport du travail interne au travail externe dans la détente adiabatique de l'hydrogène, lorsque l'hydrogène est primitivement à la température de la glace fondante sous la pression de l'atmosphère.

Si l'on prend également l'acide carbonique à zéro sous la pression atmosphérique, le rapport du travail interne au travail externe effectué dans la détente adiabatique de ce gaz a pour valeur, d'après la loi de Dulong et Petit,

$$0{,}174 + 1{,}174\,r.$$

La loi de Dulong et Petit, appliquée aux chaleurs spécifiques absolues, permet de reconnaître que, dans la détente de l'acide carbonique, le rapport du travail interne au travail externe est notablement supérieur au rapport correspondant dans la détente de l'hydrogène.

§ 7.

La loi de Dulong et Petit, appliquée aux chaleurs spécifiques vulgaires, a donné lieu à une remarque.

Le produit constant que l'on obtient en multipliant le poids atomique des gaz simples par leur chaleur spécifique sous pression constante est sensiblement égal à la moitié du produit constant que l'on obtient en multipliant le poids atomique des corps simples à l'état solide par leur chaleur spécifique sous pression constante.

D'après cela, si l'on suppose qu'un même corps puisse se présenter à l'état gazeux et à l'état solide, la chaleur spécifique sous pression constante de ce corps à l'état gazeux est sensiblement égale à la moitié de la chaleur spécifique sous pression constante du même corps à l'état solide.

Lorsqu'il s'agit des gaz parfaits, le rapport de la chaleur spécifique sous pression constante à la chaleur spécifique sous volume constant est égal à 1,41. La chaleur spécifique sous volume constant d'un gaz parfait est égale à la chaleur spécifique absolue.

En général, lorsque des corps solides suivent la loi de Dulong et Petit appliquée aux chaleurs spécifiques vulgaires, la chaleur spécifique sous pression constante de ces corps à l'état solide est sensiblement égale au produit de la chaleur spécifique absolue par le nombre 2,82.

Ce nombre 2,82 est très voisin de 3. Si l'on suppose que la chaleur spécifique d'un corps soit égale au triple de la chaleur spécifique absolue de ce corps, on arrive à une conséquence relative aux forces intérieures [1].

Si l'on admet que la chaleur consiste en un mouvement vibratoire, l'expression de la chaleur de transformation élémentaire conduit à cette proposition :

Lorsque la chaleur spécifique sous pression constante est égale à trois fois la chaleur spécifique absolue, la valeur

---

[1] *Voir* la Note D.

moyenne de la force, qui détermine le mouvement vibratoire de chaque particule, a une valeur indépendante de la température.

La relation qui existe entre les chaleurs spécifiques sous pression constante d'un même corps à l'état solide et à l'état gazeux s'explique ainsi, en admettant que dans la dilatation des corps solides les forces intérieures éprouvent des variations très faibles.

Lorsque Dulong et Petit, au commencement du siècle, eurent l'idée de comparer les chaleurs spécifiques des corps simples, pris à l'état solide, aux poids atomiques de ces corps, il ne pouvait être question que d'une relation empirique. Les recherches ultérieures donnèrent à la loi des chaleurs spécifiques une telle importance, que les chimistes n'hésitèrent pas à demander à cette loi la fixation des poids atomiques.

Ce système soulève de sérieuses difficultés. Au début, il était permis de croire que de légers écarts, par rapport à la loi des chaleurs spécifiques, pouvaient tenir à une détermination inexacte des chaleurs spécifiques ou des poids atomiques. Mais, aujourd'hui, les expériences de M. J. Weber ont appris que la chaleur spécifique du diamant peut varier de 1 à 7 dans un intervalle de 600 degrés : si l'on veut déterminer le poids atomique du carbone, d'après la loi des chaleurs spécifiques, appliquée au diamant, il faut déterminer préalablement la température à laquelle on doit prendre la chaleur spécifique du diamant.

La Thermodynamique permet d'envisager la loi des chaleurs spécifiques à un point de vue rationnel. La loi des chaleurs spécifiques apparaît alors comme une loi exacte pour les corps d'une même série; mais les anomalies que présente

la loi restent inexpliquées lorsque l'on passe d'une série de corps à une autre série, si l'on se tient à l'énoncé primitif de la loi, qui concerne seulement les chaleurs spécifiques vulgaires.

M. Clausius a montré que la loi de Dulong et Petit devient, au contraire, une loi universelle, lorsque l'on substitue aux chaleurs spécifiques vulgaires les chaleurs spécifiques absolues. Le rapport de ces deux chaleurs spécifiques est constant pour tous les corps d'une même série; il varie lorsque l'on passe d'une série de corps à une autre série. Pour tous les corps d'une même série, le rapport de la chaleur consommée en travail interne dans une transformation élémentaire à l'accroissement de la chaleur réellement existante conserve une valeur constante.

La loi de Dulong et Petit, rectifiée par M. Clausius, il y a plus de trente ans, dans le sens des chaleurs spécifiques absolues, peut fournir des indications très utiles sur la valeur du travail intérieur dans les diverses transformations que peuvent éprouver les corps simples ou composés.

CHAPITRE XXII.

MOUVEMENT STATIONNAIRE.

Théorème de M. Clausius. — Théorie des gaz de Bernoulli. — Viriel intérieur. — Travail intérieur.

§ 1.

Lorsque l'on considère la chaleur comme un mouvement périodique d'un système de points matériels, l'état d'un corps est défini par la température et par la durée de la révolution du mouvement périodique. Lorsque l'état d'un corps est stationnaire, le mouvement qui constitue la chaleur est désigné par M. Clausius sous le nom de *mouvement stationnaire*.

M. Clausius a donné une expression générale de la force vive moyenne du système en fonction des actions mutuelles qui s'exercent entre les points matériels, de la pression extérieure et du volume occupé par le corps [1].

Supposons deux points placés à une certaine distance et

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXX, p. 1314; 1870.

soumis à des actions mutuelles, s'exerçant entre ces deux points. Si l'on fait le produit de la force qui agit entre les deux points par la distance de ces points, la demi-somme des produits analogues, obtenus en prenant successivement les points du système deux à deux, est appelée par M. Clausius le *viriel intérieur*.

M. Clausius appelle *viriel extérieur* les $\frac{3}{2}$ du produit obtenu en multipliant le volume du corps par la pression.

Le théorème établi par M. Clausius dans le cas du mouvement stationnaire est le suivant :

La demi-force vive moyenne du système est égale au viriel.

Si l'on applique ce théorème à la chaleur, la demi-force vive moyenne du système est égale au produit de la chaleur réellement existante par l'équivalent mécanique de la chaleur. La chaleur réellement existante est le produit de trois facteurs : le poids du corps, sa chaleur spécifique absolue et la température absolue.

Le théorème de M. Clausius établit une liaison entre la température absolue, la pression, le volume, la chaleur spécifique absolue et le viriel intérieur. La température, la pression et le volume sont les variables directement accessibles à l'observation ; ces variables sont les seules que l'on ait à considérer dans la première Partie de la Thermodynamique. La chaleur spécifique absolue s'introduit dans la seconde Partie de la Thermodynamique; elle est d'ailleurs indépendante de l'état du corps ; c'est une quantité constante propre à chaque corps.

Le viriel intérieur introduit des actions mutuelles entre les divers points matériels et les distances de ces points : l'ensemble de ces actions mutuelles peut être considéré comme un mode de représentation de l'état du corps.

Un corps solide, à une température et sous une pression

déterminées, a une figure invariable ; pour séparer le corps en fragments, il faut dépenser une force plus ou moins considérable. On exprime ces propriétés, dans le langage ordinaire, en disant que le corps solide possède une certaine cohésion, sans qu'il paraisse nécessaire de donner une définition nette de la cohésion. Lorsque l'on appelle cohésion la force qui unit les parties d'un corps solide, cette définition vague exprime une idée générale ; il n'est pas question de faire entrer la cohésion dans le calcul ou dans une formule.

Les actions mutuelles qui s'exercent entre les diverses parties d'un corps sont liées étroitement à la cohésion. Ces actions mutuelles sont déterminées pour chaque état du corps par la valeur correspondante du viriel intérieur. On peut suivre, au moyen du théorème de M. Clausius, les variations qu'éprouve le viriel intérieur dans les diverses transformations qu'un corps peut subir ; mais, jusqu'à présent, nous ne connaissons aucune liaison entre les variations du viriel intérieur et le travail intérieur.

Lorsqu'un corps éprouve une transformation, une partie de la chaleur est consommée en travail intérieur; en même temps le viriel intérieur varie. Peut-on espérer qu'une étude attentive et patiente des variations simultanées du travail intérieur et du viriel intérieur puisse conduire un jour à une relation générale entre le travail intérieur et le viriel intérieur ?

Cette relation nous échappe entièrement : ce défaut de liaison entre le viriel intérieur et le travail intérieur limite les applications du théorème de M. Clausius. C'est particulièrement dans la théorie des gaz et dans la théorie des corps solides, sous les deux formes extrêmes où les corps se présentent, que le théorème du mouvement stationnaire a pu, jusqu'à présent, donner lieu à des applications.

§ 2.

On considère aujourd'hui les gaz comme un assemblage de molécules animées de mouvements de translation : ces molécules rencontrent d'autres molécules et échangent leurs vitesses ; ces molécules rencontrent également les parois des vases qui renferment le gaz. Dans cette manière de voir, la pression exercée par le gaz sur une paroi est produite par le choc sur la paroi d'une grêle de molécules animées d'un mouvement de translation.

Cette hypothèse sur la constitution des gaz est fort ancienne : elle est formulée, pour la première fois, d'une manière précise, dans l'*Hydrodynamique* de Daniel Bernoulli. Elle a été reproduite ensuite par Lesage, par Pierre Prévost, Hérapath ; les Mémoires de Joule et de Krönig ont appelé de nouveau l'attention sur ce sujet.

Krönig admettait, pour plus de simplicité, que les molécules du gaz peuvent se partager en trois groupes égaux animés de vitesses égales dans trois directions rectangulaires, dont l'une est perpendiculaire à la paroi.

Considérons un cube dont le côté soit égal à l'unité de longueur ; une face du cube sera par conséquent l'unité de surface ; le volume du cube est l'unité de volume. Supposons ce cube rempli d'un gaz ; désignons par ρ la masse des molécules du gaz renfermé dans le cube ou la masse des molécules sous l'unité de volume du gaz. Imaginons trois groupes égaux de molécules animées de vitesses dirigées suivant les trois arêtes du cube ; désignons par u la vitesse commune aux différentes molécules.

Une face du cube peut être considérée comme soumise au choc d'une veine fluide de densité égale à $\frac{1}{3}\rho$, qui frapperait cette face avec la vitesse u. La pression p supportée par une face du cube, égale à l'unité de surface, est égale, d'après un théorème connu d'Hydrodynamique, à $\frac{1}{3}\rho u^2$. La pression exercée par le gaz sur l'unité de surface est donc égale au tiers de la force vive des molécules renfermées dans l'unité de volume du gaz.

La quantité ρ est la masse des molécules du gaz contenues dans l'unité de volume. Cette quantité est le quotient obtenu en divisant la masse des molécules du gaz par le volume du gaz. En remplaçant la quantité ρ par cette valeur, on arrive immédiatement à l'énoncé suivant :

Le tiers de la force vive de la masse gazeuse est égale au produit du volume du gaz par la pression qu'exerce le gaz sur l'unité de surface.

On a considéré ici uniquement le cas très simple où le gaz est renfermé dans un vase de forme cubique; on a supposé que les mouvements des molécules s'effectuent suivant les directions des arêtes du cube.

M. Clausius a traité la question dans toute sa généralité (¹); le vase qui renferme le gaz a une forme quelconque, les molécules du gaz sont animées de vitesses dirigées d'une manière quelconque. Le résultat est le même : la force vive d'un gaz est égale à trois fois le produit du volume du gaz par la pression rapportée à l'unité de surface.

La demi-force vive du gaz est le produit de la chaleur réellement existante à l'intérieur du gaz par l'équivalent méca-

(¹) *Théorie mécanique de la chaleur,* t. II, p. 204.

nique de la chaleur. La chaleur réellement existante est le produit de trois facteurs : le poids du gaz, sa chaleur spécifique absolue et la température absolue. Lorsque le gaz est dépourvu de travail intérieur, la chaleur spécifique absolue se confond avec la chaleur spécifique du gaz sous volume constant.

On a donc tous les éléments de vérification nécessaires pour contrôler la théorie de la constitution des gaz, dont on vient d'indiquer seulement le principe.

La vérification n'est pas satisfaisante [1]. M. Clausius a montré que la force vive du mouvement de translation des molécules n'est qu'une fraction, environ 0,615, de la force vive du gaz.

La force vive de translation est le viriel extérieur qui figure dans le théorème de M. Clausius sur le mouvement stationnaire. Le viriel intérieur est précisément le terme qu'il faut ajouter à la force vive de translation pour exprimer d'une manière exacte la force vive du gaz.

Lorsque l'on se borne à considérer uniquement le mouvement de translation des molécules gazeuses, plusieurs propriétés des gaz peuvent s'interpréter facilement. En particulier, si l'on admet que la force vive d'un gaz soit proportionnelle à la température absolue, on a immédiatement cette propriété des gaz : pour une masse constante de gaz, le produit du volume par la pression est proportionnel à la température absolue; lorsque la température est constante, le gaz suit la loi de Mariotte.

Cette interprétation des propriétés des gaz ne peut être considérée aujourd'hui comme suffisante : la force vive de translation n'est qu'une fraction de la force vive du gaz.

La théorie des gaz, fondée sur le mouvement de translation

---

[1] *Voir* la Note E.

des molécules ou la théorie de Bernoulli, a pris rapidement faveur. Cette théorie des gaz et la notion de l'équivalent mécanique de la chaleur, par leur extrême simplicité, semblent devoir représenter, pour beaucoup de personnes, les deux points les plus importants de la Thermodynamique.

La première Partie de la Thermodynamique, la plus féconde jusqu'ici en applications, ne suppose aucune hypothèse sur la constitution des corps et sur la constitution des gaz en particulier. Les recherches sur la constitution même des gaz sont en dehors de la première Partie de la Thermodynamique.

Le théorème de M. Clausius sur le mouvement stationnaire complète d'une manière nécessaire la théorie de Bernoulli. Ce théorème donne lieu, dans le cas des gaz, à une remarque relative à la loi de Mariotte.

A une même température, la loi de Mariotte exige que le produit de la pression par le volume d'une même masse de gaz ait une valeur constante ou, en d'autres termes, que le viriel extérieur conserve une valeur constante.

A une même température, la force vive du gaz demeure invariable; pour que le viriel extérieur conserve une valeur invariable, il faut nécessairement que le viriel intérieur conserve également une valeur invariable. Cette dernière condition exige que les actions mutuelles exercées entre les molécules du gaz soient inversement proportionnelles aux distances mutuelles des molécules. On admettait autrefois que les propriétés des gaz étaient dues à l'action des forces répulsives mutuelles exercées entre les molécules, et l'on expliquait la loi de Mariotte en admettant que les forces répulsives sont inversement proportionnelles aux distances mutuelles des molécules.

L'existence des perturbations apportées à la loi de Mariotte est facile à concevoir d'après l'expression du viriel intérieur. Il suffit d'admettre, en effet, que les forces intérieures ces-

sent d'être inversement proportionnelles aux distances pour que la loi de Mariotte cesse d'exister.

Le théorème de M. Clausius sur le mouvement stationnaire a l'avantage de s'appliquer non seulement aux gaz, mais encore à tout état de la matière. Ce théorème convient non seulement aux gaz dépourvus de travail intérieur, mais encore aux liquides et aux solides, à toute espèce de gaz ou de vapeurs.

§ 3.

Lorsqu'il s'agit des corps solides ou liquides, le viriel extérieur est alors une fraction très petite du viriel intérieur. Le viriel intérieur est alors sensiblement égal au produit de la chaleur réellement existante à l'extérieur du corps par l'équivalent mécanique de la chaleur.

Lorsqu'un corps solide ou liquide s'échauffe sous pression constante, l'accroissement de la chaleur réellement existante est égal au produit de l'accroissement du viriel intérieur par l'équivalent calorique du travail.

La chaleur absorbée par un corps solide ou liquide, maintenu sous une pression constante, se compose de deux parties, si l'on néglige le travail externe comme ayant une faible importance : l'accroissement de la chaleur réellement existante à l'intérieur du corps et la chaleur consommée en travail interne.

La chaleur consommée en travail intérieur, pour une élévation de température d'un degré, est égale à l'excès de la chaleur spécifique sous pression constante sur la chaleur spécifique absolue.

La quantité de chaleur équivalente à l'accroissement du viriel intérieur, pour une élévation de température de 1 degré, est égale à la chaleur spécifique absolue.

Le rapport des variations du travail intérieur et du viriel intérieur dépend, en général, du rapport de la chaleur spécifique sous pression constante à la chaleur spécifique absolue.

Dans le cas particulier, où la chaleur spécifique sous pression constante est égale au triple de la chaleur spécifique absolue, la variation du travail intérieur est égale au double de la variation du viriel (1) ; c'est le cas d'un certain nombre de corps solides.

Lorsque deux points sont soumis à des actions mutuelles, qui dépendent de la distance de ces points, une variation de distance entraîne un travail de la force agissant entre ces deux points : on démontre, en Mécanique, que le travail élémentaire de la force est égal au produit de cette force par la variation de la distance des deux points.

On a été conduit, d'après cela, comme on l'a dit précédemment, à considérer le travail intérieur comme étant égal à la somme des travaux des actions mutuelles qui s'exercent entre les divers points. Si l'on accepte cette expression du travail intérieur dans le cas où le travail intérieur effectué sous pression constante est égal au double de la variation du viriel intérieur, on arrive à cette conséquence : les actions mutuelles conservent une valeur constante, lorsque la température varie sous pression constante.

Le cas où la chaleur spécifique sous pression constante est égale au triple de la chaleur spécifique absolue est un cas limite, qui paraît convenir à un grand nombre de corps solides, pris à des températures suffisamment basses. On a vu déjà que, dans ce cas limite, les forces qui produisent le

(1) *Voir* la Note F.

mouvement vibratoire calorifique conservent une valeur constante ; il en serait de même pour les actions mutuelles qui s'exercent entre les diverses particules, si l'on exprime le travail intérieur par les formules de la Mécanique générale.

§ 4.

Dans la Mécanique générale, on considère des forces constantes ou variables avec les distances : le travail élémentaire est le produit de la force par la variation de la distance. Le théorème du travail et des forces vives ne peut laisser aucun doute.

Il n'en est plus de même lorsque l'on fait intervenir la notion de température. La distance de deux points peut demeurer invariable ; la force qui agit entre ces points, maintenus à une même distance, dépend en général de la température. Lorsqu'un corps est chauffé sous volume constant, les distances des particules conservent les mêmes valeurs. D'après le théorème du viriel, les forces intérieures varient avec la température. Lorsque la chaleur spécifique sous volume constant est différente de la chaleur spécifique absolue, ce qui est le cas le plus ordinaire, une partie de la chaleur absorbée par le corps qui s'échauffe sous volume constant est consommée en travail intérieur. Ce travail intérieur ne peut être représenté, d'une manière générale, au moyen du produit d'une force par la variation de la distance.

Lorsque la pression reste constante, une élévation de température déterminée est accompagnée ordinairement d'une dilatation : il semble naturel de représenter le travail inté-

rieur au moyen du produit d'une force par un accroissement de distance. Cependant certains corps se contractent sous l'influence de la chaleur : l'eau, dans le voisinage de zéro, en offre un exemple. La chaleur spécifique de l'eau liquide à zéro est prise pour unité; la chalèur spécifique absolue de l'eau, calculée d'après la loi de Dulong et Petit, est égale à o,4; la chaleur consommée en travail externe est insignifiante et, d'ailleurs, elle est négative. La chaleur consommée en travail interne, pour une élévation de température de 1 degré à partir de zéro, est supérieure à o,6. La distance des molécules diminue, lorsque la température de l'eau s'élève dans le voisinage de zéro; le produit d'une force par la variation de distance des molécules ne peut alors représenter le travail intérieur.

Il en est de même dans la fusion de la glace. Cette fusion a lieu avec diminution de volume, et la plus grande partie de la chaleur de fusion est consommée par le travail intérieur.

L'expression du travail, donnée par la Mécanique générale, peut s'appliquer à tous les phénomènes moléculaires tant que la température reste constante. La théorie générale des phénomènes capillaires, donnée par Gauss, emprunte à la Mécanique l'expression du travail : cette théorie donne des résultats d'accord avec l'observation. Dans l'étude de la capillarité, on suppose que la température reste invariable; l'application des principes de la Mécanique générale donne une explication complète des phénomènes, tant que la température demeure invariable ; cette application devient insuffisante dans l'étude de la chaleur, où l'on doit tenir nécessairement compte de l'influence exercée par la température sur les forces qui agissent entre deux points.

Que deviennent les formules de la Mécanique, si l'on admet que les forces puissent varier avec le temps ? Un ressort

bandé peut produire un certain travail en se détendant. Supposons que le ressort reste bandé pendant un certain temps et conserve exactement la même figure. Si l'on admet que la constitution intérieure du ressort puisse se modifier avec le temps, la puissance du ressort varie, avec le temps, sans que la figure du ressort éprouve de changement. Pour apprécier la puissance du ressort au bout d'un certain temps, il faut connaître la loi suivant laquelle varient les forces intérieures avec le temps.

Dans l'étude de la chaleur, la température joue le même rôle que le temps à propos du ressort. Les forces intérieures dépendent à la fois des distances et de la température d'une manière générale. Dans le cas particulier où la chaleur spécifique sous pression constante est égale au triple de la chaleur spécifique absolue, les forces intérieures conservent une valeur constante lorsque la température change sous pression constante. Dans ce cas particulier, le travail intérieur peut se représenter au moyen des formules de la Mécanique générale.

CHAPITRE XXIII.

PRESSION INTERNE.

Formule de M. Hirn. — Continuité de l'état liquide et de l'état gazeux. — Formule de M. Clausius. — Point critique. — La cohésion des solides et le coefficient d'élasticité. — Expression du travail intérieur. — Volume des atomes.

§ 1.

Lorsqu'un gaz suit la loi de Mariotte, le coefficient de dilatation du gaz sous pression constante est égal au coefficient de dilatation du gaz sous volume constant. Lorsque le coefficient de dilatation est indépendant de la pression, la relation qui existe entre le volume d'une même masse de gaz, la pression et la température est exprimée par une loi fort simple :

Le produit du volume par la pression est proportionnel à la température absolue.

M. Hirn a proposé une relation générale, applicable à toute espèce de corps, qui renferme la relation précédente comme cas particulier (1).

(1) *Exposition analytique et expérimentale de la Théorie mécanique de la chaleur,* 3e éd., t. II, p. 189.

On admet que les atomes occupent à l'intérieur de tout corps un volume invariable, quelles que soient la température et la pression. La différence entre le volume du corps ou le volume apparent et le volume invariable occupé par les atomes est le *volume interatomique.*

On admet de plus l'existence d'une force intérieure, appelée *pression interne* ou *cohésion*, qui s'ajoute dans tous les cas à la pression extérieure. La pression interne dépend de la température et de la pression externe.

La relation générale, proposée par M. Hirn, est la suivante :

Le produit du volume interatomique par la somme des pressions interne et externe est proportionnel à la température absolue.

Cette relation s'applique à toute espèce de corps. Dans le cas particulier où il s'agit de gaz suivant la loi de Mariotte et possédant un coefficient de dilatation constant, il suffit de supposer que le volume des atomes soit négligeable devant le volume apparent, que la pression interne soit négligeable devant la pression externe ou bien que la pression interne soit toujours proportionnelle à la pression externe. On retrouve alors cette loi limite : le produit du volume par la pression est proportionnel à la température absolue.

L'état d'un corps est défini par deux des trois variables : le volume spécifique, la température et la pression. La pression interne, en général, est une fonction de deux de ces variables. Si la pression interne était exprimée en fonction de deux de ces variables, la formule de M. Hirn établirait une relation entre le volume spécifique, la pression et la température.

L'étude de l'acide carbonique a donné lieu à une application intéressante de la relation proposée par M. Hirn.

§ 2.

M. Andrews a observé la compressibilité de l'acide carbonique à diverses températures, sous des pressions mesurées sur un manomètre à air comprimé, gradué d'après la loi de Mariotte. Dans ces expériences, on dit que la pression est de 100 atmosphères, lorsque le volume de l'air est réduit à la centième partie du volume occupé à la même température sous la pression de l'atmosphère. La valeur absolue de la pression correspondante a une faible importance, au point de vue des résultats des expériences.

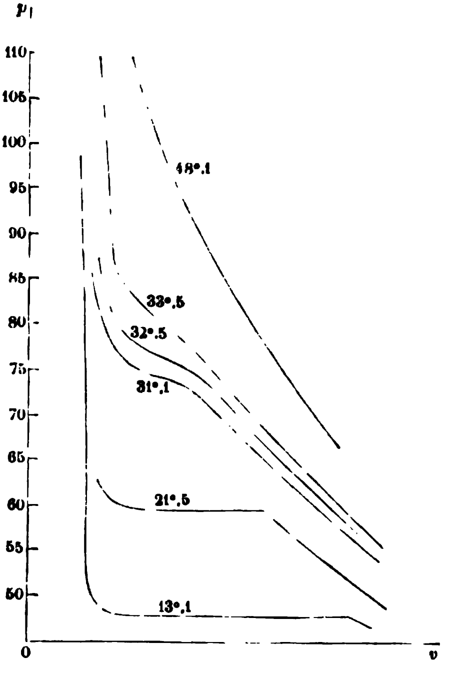
La *fig.* 92 représente les observations de M. Andrews relatives à diverses températures indiquées sur chacune des courbes : les abscisses représentent les volumes occupés par une même masse d'acide carbonique gazeux ou liquide; les ordonnées représentent les pressions en atmosphères, telles qu'on vient de les définir.

La courbe, qui représente les expériences faites à la température de 13°,1, se compose de trois parties. Si l'on part du volume le plus grand ou de la pression la plus faible, une petite branche de courbe se rapporte à la compressibilité de l'acide carbonique gazeux. A la suite vient une ligne droite, parallèle à l'axe des volumes, qui correspond à la liquéfaction de l'acide carbonique : l'ordonnée de cette droite est la tension de la vapeur saturée d'acide carbonique liquide à 13°,1. A la suite vient une branche de courbe qui se rapporte à la compressibilité de l'acide carbonique liquide : la diminution de volume est très faible pour un accroissement considérable de la pression.

La courbe entière représente la courbe isothermique de l'acide carbonique gazeux ou liquide à la température de 13°,1.

Une seconde courbe est la courbe isothermique de l'acide carbonique gazeux ou liquide à la température de 21°,5. La

Fig. 92.



portion rectiligne, parallèle à l'axe des volumes, correspond à la liquéfaction de l'acide carbonique; elle offre moins d'étendue que la portion rectiligne de la première courbe, correspondant à la température de 13°,1.

Une troisième courbe est la courbe isothermique de l'acide carbonique à 31°,1. La portion rectiligne des courbes précé-

dentes a disparu : l'acide carbonique, maintenu à la température constante de 31°,1, ne se liquéfie plus, quelle que soit la pression.

Il en est de même pour toutes les températures supérieures à 31°,1 : l'acide carbonique, maintenu à une température constante, ne se liquéfie plus par la pression seule. L'inflexion que l'on observe sur la courbe isothermique de 31°,1 se retrouve encore sur la courbe isothermique de 32°,5 : cette inflexion s'atténue dans la courbe isothermique de 35°,5 : elle a disparu dans la courbe isothermique de 48°,1.

Cette dernière courbe se rapproche de la courbe isothermique de l'air, c'est-à-dire d'un arc d'hyperbole équilatère ayant pour asymptotes les axes coordonnés.

D'après les expériences de M. Andrews, l'acide carbonique ne peut exister à l'état liquide aux températures supérieures à une température déterminée, appelée par M. Andrews *température critique* ou *point critique*. Cette température est voisine de 31 degrés.

Le protoxyde d'azote, l'acide chlorhydrique, l'ammoniaque, l'éther et le sulfure de carbone se comportent comme l'acide carbonique : à chacun de ces corps correspond une température critique particulière.

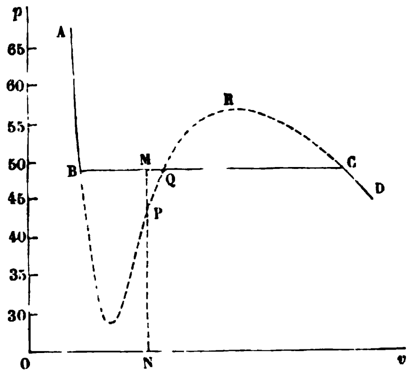
Au-dessous de la température critique, chaque courbe isothermique se compose de trois parties. Si l'on part d'une pression considérable, supportée par le corps primitivement à l'état liquide, une première branche de courbe AB (*fig.* 93) se rapporte à l'état liquide : elle diffère peu d'une parallèle à l'axe des pressions. Au point B le liquide passe à l'état de vapeur saturée : la ligne isothermique est une droite BC parallèle à l'axe des volumes. Au point C le liquide est entièrement vaporisé : si l'on diminue la pression, la vapeur cesse

d'être saturée; une seconde branche de courbe CD est la ligne isothermique de la vapeur non saturée.

M. J. Thomson a supposé que les deux branches de courbe AB et CD peuvent se raccorder au moyen d'une courbe BPQRC, correspondant à un état particulier du corps, intermédiaire entre l'état liquide et l'état gazeux [1].

Considérons le point M de la droite BC. L'ordonnée MN de ce point est la tension de la vapeur saturée à la température de la courbe isothermique; l'abscisse ON de ce point est

Fig. 93.



égale à la somme des volumes occupés respectivement par la vapeur saturée et par le liquide, non vaporisé, en contact avec sa vapeur.

Imaginons que l'on mélange, par un moyen quelconque, le liquide non vaporisé et sa vapeur, de manière à former un mélange homogène, qui occupe à la température considérée le même volume ON; la pression de ce mélange est égale à l'ordonnée PN du point P, déterminé par l'intersection de la

(1) *Proceedings of the Royal Society of London*, nov. 1871.

ligne MN avec la courbe de raccordement BPQRC, imaginée par M. J. Thomson.

Un mélange homogène de vapeur et de liquide pulvérisé est plus facile à concevoir qu'à réaliser. S'il était possible de réaliser un instant ce mélange à la suite d'une action mécanique quelconque, il n'est pas douteux que l'on verrait bientôt le liquide se séparer de sa vapeur. Ce mélange homogène de vapeur et de liquide pulvérisé correspond à un état intermédiaire entre l'état liquide et l'état de vapeur : cet état n'offre aucune condition de stabilité. Si l'on admet toutefois l'existence d'un pareil mélange, à chaque volume ON occupé par ce mélange à une température constante correspond une pression déterminée NP; le lieu des points P est la courbe isothermique de l'état intermédiaire entre l'état liquide et l'état gazeux.

On peut imaginer, *a priori*, sans aucune donnée sur l'état intermédiaire de la matière, une infinité de courbes, telles que BPQRC, qui puissent raccorder les deux branches AB et CD, correspondant à l'état liquide et à l'état gazeux. M. Clausius a montré que la courbe BPQRC doit satisfaire à une condition particulière (¹).

Considérons le cycle BCRQPB. La ligne droite BC correspond à un phénomène réversible : le liquide peut se vaporiser; la vapeur peut se liquéfier. La courbe BPQRC correspond également à un phénomène réversible : à chaque abscisse ON correspond une pression PN exercée par le mélange homogène de vapeur et de liquide.

(¹) *Annalen der Physik und Chemie* de G. Wiedemann, nouv. sér., t. IX, p. 127; 1879. — *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ sér., t. XXX, p. 357.

Le cycle BCRQPB est fermé, isothermique et réversible : par suite d'une propriété générale établie précédemment (p. 345) pour ce genre de cycles, les aires des deux boucles BPQ et QRC sont égales.

La courbe isothermique entière ABPRCD est représentée par la relation de M. Hirn, en supposant la pression interne exprimée en fonction de deux des trois variables : le volume spécifique, la pression et la température.

M. Van der Waals a été conduit, par des considérations théoriques, à admettre que la pression interne est inversement proportionnelle au carré du volume occupé par le corps ([1]).

M. Clausius a représenté la pression interne par une quantité inversement proportionnelle à un produit de deux facteurs, dont l'un est la température absolue; l'autre facteur est le carré d'une somme de deux termes, le volume et une quantité constante.

M. Clausius a reconnu que la formule ainsi modifiée représente, d'une manière très satisfaisante, les observations anciennes et nouvelles de M. Andrews sur l'acide carbonique. Cette formule est l'équation générale des courbes isothermiques, communes au liquide, à la vapeur et à l'état intermédiaire, qui réalise la continuité entre l'état liquide et l'état de vapeur.

La *fig.* 93 représente, d'après M. Clausius, la forme de la courbe isothermique de l'acide carbonique à la température de 13°,1. Les pressions sont évaluées en atmosphères : l'origine correspond à une pression de 25 atmosphères.

([1]) *Over de Continuiteit van den Gas en Vlœistofzustand,* p. 56; Leiden, 1873.

Lorsque la courbe isothermique APRD est tracée, la tension de la vapeur saturée d'acide carbonique à la température de la courbe isothermique est égale à l'ordonnée d'une droite BC, parallèle à l'axe des pressions et déterminée par la condition suivante : la droite BC rencontre la courbe en trois points B, Q, C, tels que les aires des deux boucles BPQ et QRC soient égales entre elles.

A mesure que la température s'élève, les trois points B, Q, C des courbes isothermiques se rapprochent de plus en plus. Ces trois points se confondent lorsque la courbe isothermique se rapporte à la température critique. A cette température critique la courbe isothermique offre un point d'inflexion, tel que la tangente à la courbe isothermique en ce point d'inflexion soit parallèle à l'axe des volumes.

M. Sarrau a comparé la formule de M. Clausius aux résultats des expériences de M. Amagat sur la compressibilité des gaz entre des limites de température et de pression très étendues ([1]). Les gaz observés par M. Amagat sont au nombre de six : l'hydrogène, l'azote, l'oxygène, le formène, l'acide carbonique et l'éthylène.

M. Sarrau a reconnu que la formule de M. Clausius représente les expériences de M. Amagat avec une exactitude suffisante; il a déduit de cette formule les températures critiques des gaz observés par M. Amagat. Il suffit d'exprimer dans l'équation générale des courbes isothermiques qu'il existe un point d'inflexion tel, que la tangente à la courbe en ce point soit parallèle à l'axe des volumes.

Cette double condition détermine deux quantités : la température et le volume du gaz. La température ainsi obtenue

---

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCIV, p. 639, 718 et 845; 1882.

est la température critique; le volume ainsi obtenu est le volume critique.

L'équation de la courbe isothermique fait connaître la pression qui correspond à la température critique et au volume critique : cette pression est la pression critique.

Dans le Tableau suivant les pressions critiques sont évaluées en atmosphères, les volumes critiques sont exprimés en prenant pour unité de volume le volume occupé par le gaz sous la pression atmosphérique et à la température de la glace fondante :

GAZ.	TEMPÉRATURE critique.	PRESSION critique.	VOLUME critique.
	o		
Hydrogène..........	—174,2	98,9	0,001801
Azote..........	—123,8	42,1	0,004603
Oxygène............	—105,4	48,7	0,004042
Formène............	— 75,7	46,8	0,004953
Acide carbonique....	+ 32,0	77,0	0,004496
Éthylène............	+ 1,5	43,5	0,006739

Les nombres relatifs à la température critique et à la pression critique de l'acide carbonique concordent très sensiblement avec les expériences de M. Andrews.

La formule de M. Clausius donne pour la densité de l'oxygène liquide un nombre très voisin du nombre indiqué par M. Raoul Pictet.

Les valeurs calculées par M. Sarrau pour la température critique et la pression critique de l'oxygène, une année avant les expériences de MM. Wroblewski et Olszewski, concordent très sensiblement avec les déterminations effectuées par ces deux physiciens.

M. Olszewski vient d'indiquer récemment, d'après ses expériences, $39^{atm},2$ pour la pression critique de l'azote. La

température critique de l'hydrogène serait inférieure à — 198° C.

Lorsqu'il s'agit de gaz parfaits, le produit du volume d'une certaine masse de gaz par la pression est proportionnel à la température absolue : le volume, la pression et la température sont liés par une relation très simple, qui ne renferme qu'une seule quantité constante. Lorsque les gaz s'écartent de la loi de Mariotte, cette relation devient insuffisante.

Rankine, pour tenir compte des écarts que présente la compressibilité des gaz, avait proposé une formule contenant deux quantités constantes, particulières à chaque gaz. Cette formule convenait uniquement à l'état gazeux.

M. Hirn, par l'introduction de la pression interne, a donné une formule générale qui s'applique à tous les états de la matière : la pression interne est alors une fonction de la température et de la pression ou du volume occupé par le corps. La détermination de cette fonction est un problème important, qui s'est présenté de nouveau lorsque M. J. Thomson a imaginé l'existence d'un état intermédiaire entre l'état liquide et l'état gazeux, servant à établir la continuité entre ces deux états de la matière.

M. Van der Waals a proposé, pour rendre compte des expériences de M. Andrews sur l'acide carbonique, une formule renfermant trois constantes, particulières à chaque corps.

M. Clausius a montré que les observations de M. Andrews sont représentées avec une plus grande exactitude par une formule renfermant quatre constantes. M. Sarrau a reconnu que la formule de M. Clausius s'accorde avec les expériences de M. Amagat relatives à l'hydrogène, à l'azote, à l'oxygène, au formène et à l'éthylène.

M. Clausius a proposé ensuite une formule renfermant six

constantes, particulières à chaque corps. Cette formule donne, pour les tensions des vapeurs saturées d'eau et d'éther, des nombres qui s'accordent d'une manière très satisfaisante avec l'observation.

Une voie nouvelle est ainsi ouverte; la Science s'achemine vers la solution de ce problème :

Trouver une relation entre le volume d'un corps, la température et la pression, qui soit indépendante de l'état physique du corps.

La relation proposée par M. Hirn renferme, pour chaque corps, une quantité constante, le volume invariable occupé par les atomes, et une quantité variable avec la température et la pression extérieure, la pression interne ou la cohésion. Peut-on espérer de pouvoir déterminer le volume invariable occupé par les atomes et la pression interne dans diverses conditions de température et de pression?

§ 3.

Lorsque l'on considère la chaleur comme un mode particulier de mouvement, la force vive moyenne de ce mouvement représente la température absolue. Doit-on considérer cette force vive comme appartenant aux atomes ou comme appartenant à l'éther qui sépare les atomes?

Les phénomènes de l'Optique ne peuvent laisser de doute aujourd'hui sur l'existence de l'éther. Si l'on admet que la chaleur consiste, comme la lumière, en un mouvement vibratoire, il peut sembler naturel de rechercher si la chaleur peut

être considérée comme un mouvement vibratoire de l'éther qui sépare les atomes. Cette question est à peine ébauchée : la solution de ce problème offre tant de difficultés, qu'il semble prématuré de l'aborder maintenant. C'est donc avec la plus grande réserve que l'on indiquera ici une tentative effectuée dans cette direction.

Lorsque l'on considère la chaleur comme un mouvement vibratoire, la chaleur réellement existante à l'intérieur d'un corps est équivalente à la moitié de la somme obtenue en multipliant la valeur moyenne de la force qui détermine le mouvement vibratoire par l'amplitude de ce mouvement.

Au lieu de considérer le mouvement vibratoire de chaque particule d'éther en particulier, et d'une manière indépendante de l'orientation, on peut imaginer que les mouvements vibratoires s'effectuent dans trois directions rectangulaires. Cela revient à décomposer les particules d'éther en trois groupes égaux animés de mouvements vibratoires dans trois directions rectangulaires [1].

Concevons un cylindre dont les génératrices soient parallèles à l'une des trois directions; partageons l'éther contenu dans ce cylindre en tranches perpendiculaires à la direction considérée, ayant pour épaisseur commune l'amplitude du mouvement vibratoire. On peut admettre qu'à chaque instant les mouvements vibratoires de chacune de ces tranches s'effectuent d'une manière identique, c'est-à-dire que les particules appartenant à chacune de ces tranches possèdent au même instant des vitesses égales; ces vitesses ont d'ailleurs la même direction.

La somme des produits obtenus en multipliant la base de chaque tranche par l'amplitude représente alors, pour le corps tout entier, le volume occupé par l'éther ou le volume interatomique.

---

(1) *Voir* la Note H.

Au lieu de considérer la force qui détermine le mouvement vibratoire comme étant appliquée à chaque particule, on peut rapporter la force à l'unité de surface. Pour abréger, nous appellerons *cohésion* la valeur moyenne de cette force rapportée à l'unité de surface d'un plan perpendiculaire à la direction du mouvement vibratoire.

La chaleur réellement existante à l'intérieur d'un corps est alors égale à la moitié du produit obtenu en multipliant la cohésion par le volume interatomique.

La cohésion a une signification particulière, lorsqu'il s'agit des corps solides.

Considérons un point animé d'un mouvement vibratoire dans une certaine direction : supposons que ce point soit en outre soumis à l'action d'une force constante, ayant d'ailleurs la même direction que le mouvement vibratoire primitif.

Le second mouvement est un mouvement vibratoire, de même direction et de même période que le premier mouvement. La position moyenne du point mobile ou le centre de vibration éprouve un déplacement proportionnel à l'intensité de la force constante qui agit sur le point mobile. L'amplitude du nouveau mouvement vibratoire est indéterminée.

Supposons que l'on détermine l'amplitude du second mouvement vibratoire de telle sorte que la force vive moyenne ait la même valeur dans les deux mouvements. Si l'on admet que la chaleur consiste en un mouvement vibratoire, cette condition revient à exprimer que la température conserve une valeur constante, lorsque le corps n'est soumis à aucune traction ou lorsque le corps est soumis à une traction.

En exprimant cette condition, on trouve que l'allongement

de l'unité de longueur dans le sens de la traction est égal au quotient de la traction, rapportée à l'unité de surface, par le double de la cohésion.

L'observation montre que l'allongement de l'unité de longueur d'une barre ou d'un fil est proportionnel à la traction. Le coefficient d'élasticité de traction est défini par la relation suivante : L'allongement de l'unité de longueur est égal au quotient de la traction, rapportée à l'unité de surface, par le coefficient d'élasticité.

La théorie précédente conduit à cette relation :

La cohésion est égale à la moitié du coefficient d'élasticité.

Pour savoir si cette relation est exacte, il faut calculer la cohésion et la comparer aux valeurs observées pour le coefficient d'élasticité.

La valeur de la cohésion dépend, en général, de la température, de la chaleur spécifique absolue du corps et du volume interatomique.

La chaleur spécifique absolue peut se déduire de la loi de Dulong et Petit. Le volume occupé par les atomes est inconnu *a priori*. Le calcul direct de la cohésion n'est donc pas possible d'une manière générale. Il est toutefois un cas particulier où ce calcul devient possible, par suite d'une condition particulière.

Lorsque la chaleur spécifique sous pression constante est égale au triple de la chaleur spécifique absolue, comme cela a lieu pour un certain nombre de corps solides, les forces qui déterminent le mouvement vibratoire de chaque particule conservent une valeur sensiblement constante, lorsque le corps est chauffé sous pression constante : il en est de même de la cohésion.

La chaleur réellement existante à l'intérieur d'un corps est égale à la moitié du produit de la cohésion par le volume interatomique. Si l'on suppose que la température s'accroisse d'une quantité infiniment petite, le volume interatomique éprouve un accroissement égal à l'accroissement du volume du corps. La cohésion, qui conserve une valeur constante, se trouve alors exprimée en fonction de la chaleur spécifique absolue et de la dilatation sous pression constante.

Pour l'or, le platine, le cuivre, le fer, la cohésion ainsi calculée est sensiblement égale à la moitié du coefficient d'élasticité, donné par l'observation.

Pour l'argent seul, la cohésion ainsi calculée est environ le quart du coefficient d'élasticité, lorsque l'on prend pour poids atomique de l'argent le nombre 108, celui du fer étant 28. L'argent rentre dans la loi générale, si l'on dédouble le poids atomique de ce métal, comme l'avait déjà proposé Regnault dans ses recherches sur les chaleurs spécifiques.

Élie Ritter a signalé, dès 1843, une relation entre le coefficient d'élasticité, la chaleur spécifique et le coefficient de dilatation des corps solides. Quelques années plus tard, M. Kupffer a traité le même sujet et a vérifié cette relation par plusieurs expériences. Plus tard, Masson a indiqué également plusieurs vérifications de cette relation, fondées sur la mesure de la vitesse du son dans les solides.

La théorie que l'on vient d'indiquer conduit à une relation analogue à la précédente : elle en diffère seulement par la valeur d'un coefficient numérique.

Lorsque la chaleur spécifique sous pression constante est

égale au triple de la chaleur spécifique absolue, comme cela a lieu pour un certain nombre de solides, cette propriété caractérise un état particulier, que l'on peut appeler l'*état solide parfait*.

La chaleur consommée par le travail externe dans la dilatation sous pression constante est une fraction très petite de la chaleur spécifique sous pression constante; à l'état solide parfait la chaleur consommée par le travail intérieur dans la dilatation sous pression constante est alors sensiblement égale au double de l'accroissement de la chaleur réellement existante. D'après la valeur trouvée pour la cohésion, la variation du travail intérieur est sensiblement égale au produit de la cohésion par la variation de volume qu'éprouve le corps solide.

Cette expression du travail intérieur manque certainement de généralité; elle ne peut évidemment convenir dans le cas où un liquide, tel que l'eau, se contracte par la chaleur ou passe par un maximum de densité. Cette expression du travail intérieur ne peut s'appliquer que dans certains cas, en particulier dans le cas limite où la chaleur spécifique sous pression constante est égale au triple de la chaleur spécifique absolue.

Dans ce cas particulier, la valeur de la cohésion conduit à une conséquence relative à l'expression du volume invariable occupé par les atomes.

A la température de la glace fondante, le rapport du volume interatomique au volume du corps est égal au produit du coefficient de dilatation cubique par la température absolue.

Le volume interatomique est nécessairement inférieur au volume du corps. Il suit de là que le coefficient de dilatation des corps solides, à l'état particulier considéré ici, est infé-

rieur au coefficient de dilatation des gaz parfaits : propriété conforme à l'observation.

En outre, le coefficient de dilatation des corps solides, à cet état particulier, est d'autant plus grand que le volume occupé par les atomes est une fraction plus petite du volume occupé par le corps.

En effectuant le calcul indiqué par la relation précédente, pour divers métaux, l'or, l'argent, le platine, le cuivre, le fer, on trouve que le volume occupé par les atomes de ces différents corps est une fraction du volume du corps comprise entre 0,984 et 0,990.

La loi proposée par M. Hirn permet ainsi, dans certains cas particuliers, de rattacher la cohésion d'une manière simple à un élément déterminé par l'observation directe, le coefficient d'élasticité; cette relation permet également, dans ces cas particuliers, de déterminer le volume invariable occupé par les atomes qui constituent le corps solide.

NOTE A.

SUR LA THÉORIE VIBRATOIRE DE LA CHALEUR.

---

1. Lorsqu'un point matériel est animé d'un mouvement vibratoire rectiligne de part et d'autre d'un centre fixe, la force qui sollicite à chaque instant le point matériel est proportionnelle à la distance au centre fixe (¹).

Si l'on représente par m la masse du point matériel, par γ l'accélération à l'unité de distance, par a l'amplitude de l'oscillation, la valeur moyenne de la force qui sollicite le point matériel est

$$f = \tfrac{1}{2} m \gamma a.$$

La durée i d'une oscillation a pour valeur

$$i = \frac{2\pi}{\sqrt{\gamma}}.$$

La vitesse maximum du point matériel a pour valeur

$$U = \frac{2\pi a}{i},$$

La demi-force vive maximum est

$$\tfrac{1}{2} m U^2 = fa.$$

(¹) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXX, p. 40; 1875. — *Bulletin de la Société philomathique*, 7ᵉ sér., t. II, p. 247; 1878.

La demi-force vive moyenne $\frac{1}{2}mu^2$ est la moitié de la demi-force vive maximum,

$$\tfrac{1}{2}mu^2 = \tfrac{1}{2}fa.$$

2. Si l'on considère la chaleur comme le résultat d'un mouvement vibratoire, on peut partager tous les points matériels en trois groupes égaux, tels que les vibrations de ces trois groupes s'effectuent d'une manière identique dans trois directions rectangulaires.

Considérons l'un de ces groupes. La demi-force vive moyenne du mouvement vibratoire qui constitue la chaleur est $\frac{1}{2}mu^2$; la température absolue correspondante a une valeur T.

Supposons que le corps, dont le poids est supposé égal à l'unité, éprouve une transformation élémentaire réversible, dans laquelle la température éprouve un accroissement infiniment petit dT.

La demi-force vive moyenne du mouvement vibratoire éprouve l'accroissement $d(\frac{1}{2}mu^2)$. En même temps l'amplitude change; elle éprouve un accroissement da, et cet accroissement d'amplitude da correspond au travail $f\,da$.

L'accroissement de la demi-force vive moyenne du mouvement vibratoire, pour le corps tout entier, est égal à $d\Sigma\frac{1}{2}mu^2$, en étendant la somme à tous les points matériels en vibration, qui font partie du corps. L'accroissement de la chaleur réellement existante à l'intérieur du corps est égal au produit de cette quantité par l'équivalent calorifique du travail A.

Le travail élémentaire effectué par le corps est égal à $\Sigma f\,da$, en étendant la somme à tous les points matériels. La somme des quantités de chaleur consommées en travail interne et en travail externe est égale au produit de cette quantité par l'équivalent calorifique du travail.

Si l'on imagine une transformation élémentaire, telle que

les points du corps éprouvent des déplacements insensibles, la transformation élémentaire est alors réversible et la quantité de chaleur, absorbée dans cette transformation élémentaire réversible, a pour expression

$$dQ = A\,d\Sigma \tfrac{1}{2} mu^2 + A\Sigma f\,da.$$

La chaleur de transformation élémentaire peut se mettre sous une autre forme.

Si l'on admet, comme on l'a dit dans le Chapitre XIX, que la chaleur réellement existante dépende uniquement de la température, la quantité $A\Sigma \frac{1}{2} mu^2$ peut se représenter par une fonction de la température seule $\varphi(T)$,

$$A\Sigma \tfrac{1}{2} mu^2 = \varphi(T).$$

La force vive moyenne mu^2 est liée à la force f et à l'amplitude a par la relation

$$mu^2 = fa.$$

On déduit de là

$$A\Sigma f\,da = A\Sigma mu^2 \frac{da}{a}$$

ou encore

$$A\Sigma f\,da = 2\varphi(T)\,d\log a.$$

Lorsqu'un corps éprouve, en général, une transformation élémentaire réversible, la chaleur de transformation élémentaire peut se mettre finalement sous la forme

$$dQ = d\varphi(T) + 2\varphi(T)\,d\log a.$$

3. Si l'on divise la chaleur absorbée dans chaque transformation élémentaire par la température absolue correspondante, la somme ainsi obtenue a une valeur nulle, pour tout cycle fermé réversible,

$$\int \frac{dQ}{T} = 0.$$

Cette propriété est l'extension du théorème de Carnot, due à M. Clausius.

On a donc, pour tout cycle fermé et réversible, la relation

$$\int \frac{d\varphi(T)}{T} + 2\int \frac{\varphi(T)}{T}\, d\log a = 0.$$

La fonction $\varphi(T)$ dépend de la température seule; la première intégrale est nécessairement nulle,

$$\int \frac{d\varphi(T)}{T} = 0.$$

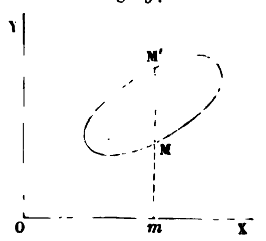
Cherchons la condition nécessaire pour que la seconde intégrale s'annule. Dans cette intégrale, la température absolue T et l'amplitude sont deux variables indépendantes.

Désignons par x et y deux variables auxiliaires, définies par les relations

$$x = \log a, \quad y = \frac{\varphi(T)}{T}.$$

Supposons que ces deux variables x et y soient les coordonnées rectangulaires d'un point figuratif M (*fig.* 94).

Fig. 94.



Lorsque le corps parcourt un cycle fermé, le point figuratif M décrit une courbe fermée. L'aire comprise à l'intérieur de cette courbe représente la seconde intégrale,

$$\int y\, dx = \int \frac{\varphi(T)}{T}\, d\log a.$$

Le cycle fermé est réversible; la seconde intégrale doit s'annuler; l'aire comprise à l'intérieur de la courbe décrite par le point figuratif doit être nulle.

Si l'on désigne par y et y' les ordonnées des deux points M et M' qui ont une même abscisse x, l'aire de la courbe peut se représenter par

$$\int (y - y')\, dx.$$

Les valeurs de y et de y' sont indépendantes de x. Pour que l'aire de la courbe fermée s'annule, on doit avoir, d'une manière générale, quel que soit x,

$$y = y'.$$

Si l'on désigne par T' la température absolue, qui correspond à l'ordonnée y' du point figuratif, on doit avoir la relation générale

$$\frac{\varphi(T)}{T} = \frac{\varphi(T')}{T'}.$$

Il en résulte que la fonction $\varphi(T)$ est proportionnelle à la température absolue T. En désignant par K une quantité constante, on a la relation générale

$$\varphi(T) = KT.$$

Ainsi, *la chaleur réellement existante à l'intérieur d'un corps est proportionnelle à la température absolue.*

L'accroissement de la chaleur réellement existante est, par suite, proportionnel à l'accroissement de la température absolue

$$d\varphi(T) = K\, dT.$$

La chaleur spécifique absolue, d'après la définition qui a été donnée dans le Chapitre XIX, est le rapport de l'accroissement de la chaleur réellement existante à l'accroissement

de la température ou

$$\frac{d\varphi(T)}{dT}.$$

La chaleur spécifique absolue est donc égale à la quantité constante K : la chaleur spécifique absolue est donc une quantité invariable. On retrouve ici une confirmation de cette propriété fondamentale, établie dans le Chapitre XIX, en admettant que la chaleur réellement existante à l'intérieur d'un corps dépende uniquement de la température.

4. La quantité de chaleur absorbée dans une transformation élémentaire réversible prend alors la forme simple

$$dQ = K\,dT + 2KT\,d\log a.$$

La somme des quantités de chaleur consommées en travail interne et externe a pour valeur

$$2KT\,d\log a.$$

La somme des travaux interne et externe, effectués dans une transformation élémentaire réversible, a pour expression générale, en appelant E l'équivalent mécanique de la chaleur,

$$d\mathfrak{T} = 2KTE\,d\log a.$$

Les quantités $d\mathfrak{T}$ et dQ sont exprimées ici en fonction de deux variables indépendantes : la température absolue et l'amplitude du mouvement vibratoire.

5. On peut prendre pour variables indépendantes la température absolue et la durée de la vibration.

Si l'on élimine l'accélération à l'unité de distance γ entre

les deux premières équations relatives au mouvement vibratoire, on a

$$f = 2\pi^2 \frac{ma}{i^2}.$$

On a d'ailleurs la relation

$$\tfrac{1}{2}\Sigma fa = \tfrac{1}{2}\Sigma mu^2 = \text{KTE}.$$

En éliminant f entre ces deux dernières équations, on a, pour expression de l'amplitude,

$$a = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{\text{KE}}{\Sigma m}}\, i\text{T}^{\frac{1}{2}}.$$

On déduit de cette expression de l'amplitude

$$d\log a = \frac{di}{i} + \frac{1}{2}\frac{d\text{T}}{\text{T}}.$$

Le travail élémentaire $d\varpi$ peut alors se mettre sous la forme

$$d\varpi = \text{KE}\left(d\text{T} + 2\text{T}\frac{di}{i}\right).$$

La chaleur dQ absorbée dans une transformation élémentaire réversible, éprouvée par l'unité de poids d'un corps, se compose de deux parties :

1° L'accroissement de la chaleur réellement existante à l'intérieur du corps, K dT;

2° La chaleur consommée par le travail externe et le travail interne, A $d\varpi$.

En remplaçant cette dernière quantité de chaleur par l'expression précédente, on obtient, pour expression de la chaleur de transformation élémentaire,

$$d\text{Q} = 2\text{K}\left(d\text{T} + \text{T}\frac{di}{i}\right).$$

Si l'on considère la chaleur comme un mouvement vibratoire, l'état d'un corps est défini par la température T et par

la durée i d'une révolution du mouvement périodique qui constitue la chaleur. Lorsque le corps éprouve une transformation élémentaire réversible, la quantité de chaleur absorbée dans cette transformation est exprimée, par la formule précédente, en fonction de la chaleur spécifique absolue du corps, des deux variables T et i, et des variations dT et di qu'éprouvent ces deux variables dans la transformation élémentaire réversible.

Dans le cas particulier où une transformation réversible s'accomplit à une température constante, la quantité de chaleur absorbée dans cette transformation correspond à un accroissement de la période du mouvement vibratoire ou à un accroissement de l'amplitude de ce mouvement : à une même température, l'amplitude est proportionnelle à la période, d'après une formule précédente. La chaleur réellement existante reste la même dans ces transformations isothermiques; la chaleur de transformation est consommée en travail externe et en travail interne : ce cas se présente dans les changements d'état physique, tels que la vaporisation et la fusion, lorsque ces changements d'état s'opèrent à une température invariable.

NOTE B.

SUR LA RÉDUCTION DU THÉORÈME DE CARNOT AUX PRINCIPES DE LA MÉCANIQUE GÉNÉRALE.

Dans la théorie générale donnée par M. Clausius, l'état d'un corps est défini par la température absolue T et par la durée i de la révolution du mouvement qui constitue la chaleur; la chaleur réellement existante à l'intérieur du corps est proportionnelle à la température absolue.

La chaleur $d\mathrm{Q}$ absorbée dans une transformation élémentaire réversible, éprouvée par l'unité de poids d'un corps et caractérisée par les accroissements $d\mathrm{T}$ et di, a la même expression que dans la Note précédente,

$$d\mathrm{Q} = 2\mathrm{K}\left(d\mathrm{T} + \mathrm{T}\,\frac{di}{i}\right).$$

En divisant par la température absolue,

$$\frac{d\mathrm{Q}}{\mathrm{T}} = 2\mathrm{K}\,d\log(\mathrm{T}i).$$

Pour tout cycle réversible et fermé, on a évidemment

$$\int \frac{d\mathrm{Q}}{\mathrm{T}} = 0.$$

C'est l'expression du théorème de Carnot, étendu par M. Clausius à tout cycle fermé et réversible.

M. Clausius a rattaché le théorème de Carnot aux prin-

cipes de la Mécanique générale, en laissant complètement indéterminée la nature du mouvement périodique qui constitue la chaleur et en admettant simplement que la chaleur réellement existante soit proportionnelle à la température absolue.

La notion de la température absolue s'introduit dans la première Partie de la Thermodynamique, sans qu'il soit question, en aucune façon, de la nature du mouvement calorifique. Si l'on veut réduire le théorème de Carnot aux principes de la Mécanique générale, il faut nécessairement introduire la notion de température : dans la théorie de M. Clausius, la température absolue apparaît comme une quantité proportionnelle à la chaleur réellement existante à l'intérieur d'un corps.

Dans la Note précédente, on a suivi une marche différente et à peu près inverse. On accepte la notion de température absolue, telle qu'elle vient de la première Partie de la Thermodynamique, on accepte le théorème de Carnot et l'on admet seulement que la chaleur réellement existante à l'intérieur d'un corps dépend uniquement de la température. En considérant la chaleur comme un mouvement vibratoire, on trouve alors que la chaleur réellement existante à l'intérieur d'un corps est proportionnelle à la température absolue.

NOTE C.

SUR LE COEFFICIENT DE DÉTENTE DES GAZ.

Les deux chaleurs spécifiques d'un gaz parfait sont liées par une relation très simple.

Désignons par C la chaleur spécifique du gaz sous pression constante, par c la chaleur spécifique du gaz sous volume constant, par A l'équivalent calorifique du travail, par v le volume spécifique du gaz à la température absolue T et sous la pression p.

On a la relation générale

$$C = c + A\frac{pv}{T}.$$

Si l'on appelle V le volume occupé par le poids de gaz M à la température T et sous la pression p, le volume V a pour expression, en fonction du volume spécifique,

$$V = Mv.$$

Le coefficient de détente adiabatique m est égal au rapport des deux chaleurs spécifiques,

$$m = \frac{C}{c}.$$

On déduit de ces équations

$$Mc = \frac{ApV}{(m-1)T}.$$

La chaleur spécifique sous volume constant c d'un gaz parfait se confond avec la chaleur spécifique absolue.

Si l'on désigne de même par V' le volume occupé par le poids M' d'un second gaz parfait dans les mêmes conditions de température et de pression que le premier gaz, par c' la chaleur spécifique sous volume constant du second gaz, par m' son coefficient de détente, on a, de même,

$$M'c' = A \frac{pV'}{(m'-1)T}.$$

Supposons maintenant que ces deux gaz parfaits soient mélangés ou combinés. Lorsque les gaz sont simplement mélangés, le mélange gazeux est encore à l'état parfait. Lorsque les gaz sont combinés, nous supposerons que la combinaison soit également à l'état gazeux parfait.

Si l'on désigne par W le volume occupé par le mélange gazeux ou par la combinaison gazeuse à la température T et sous la pression p, par c'' la chaleur spécifique sous volume constant ou la chaleur spécifique absolue du mélange ou de la combinaison, par μ son coefficient de détente, on a une nouvelle relation, analogue aux précédentes,

$$(M+M')c'' = A \frac{pW}{(\mu-1)T}.$$

D'après la loi de Dulong et Petit, on a la relation

$$(M+M')c'' = Mc + M'c'.$$

On déduit finalement des équations précédentes la relation

$$\frac{W}{\mu-1} = \frac{V}{m-1} + \frac{V'}{m'-1}. \tag{1}$$

Cette relation fait connaître le coefficient de détente μ du mélange ou de la combinaison, en fonction des coefficients

de détente m et m' des éléments, et des volumes V, V', V'' occupés dans les mêmes conditions de température et de pression par les éléments libres et par les mêmes éléments à l'état de mélange ou de combinaison ([1]).

Dans le cas d'un simple mélange, le volume du mélange est égal à la somme des volumes des gaz mélangés,

$$W = V + V'.$$

Dans le cas d'une combinaison, le volume de la combinaison peut être égal ou inférieur à la somme des volumes des éléments gazeux. Lorsque la combinaison a lieu avec diminution de volume, la condensation Δ a pour valeur

$$\Delta = \frac{V + V' - W}{V + V'}.$$

Lorsque la combinaison est formée par deux gaz simples, les coefficients de détente de ces gaz simples sont égaux, $m' = m$. La relation (1) peut se mettre sous la forme simple

$$\mu = m - (m - 1)\Delta. \tag{2}$$

En prenant pour coefficient de détente m des gaz simples le nombre 1,4, cette dernière relation peut se mettre sous la forme

$$\mu = m - 0,4\Delta.$$

On retrouve ainsi la proposition énoncée à la page 476 : la différence entre le coefficient de détente des gaz simples et le coefficient de détente de la combinaison gazeuse est égale au produit de la condensation par le nombre 0,4.

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIX, p. 1137; 1869. — *Encyclopédie chimique*, t. I, 2e fascicule, p. 435.

Lorsque le coefficient de détente μ de la combinaison gazeuse est égal au coefficient de détente m des gaz simples, $\mu = m$, la condensation Δ est nulle. C'est le cas de l'oxyde de carbone.

Lorsque la condensation Δ est égale à $\frac{1}{3}$, le coefficient de détente de la combinaison a pour valeur

$$\mu = \tfrac{2}{3} m + \tfrac{1}{3}.$$

En prenant pour coefficient de détente m des gaz simples le nombre 1,4, le coefficient de détente de la combinaison gazeuse a pour valeur

$$\mu = 1,26.$$

Les relations (1) et (2), exactes dans le cas de gaz parfaits, doivent être regardées, en général, comme des relations d'autant plus approchées que le travail intérieur du gaz est plus faible ou que les gaz se approchent davantage de l'état parfait.

NOTE D.

SUR LA CHALEUR SPÉCIFIQUE DES CORPS SOLIDES.

Lorsque l'état d'un corps est défini par la température absolue T et par la durée de révolution i du mouvement périodique qui constitue la chaleur, la quantité de chaleur dQ absorbée dans une transformation élémentaire a pour expression

$$dQ = 2K\left(dT + T\frac{di}{i}\right).$$

Si l'on suppose que la chaleur spécifique soit égale au triple de la chaleur spécifique absolue,

$$dQ = 3K\,dT.$$

On déduit de ces deux équations

$$\frac{dT}{T} = 2\frac{di}{i}$$

ou

$$\frac{T}{i^2} = \text{const.}$$

Si l'on admet que la chaleur consiste en un mouvement vibratoire (p. 515), la valeur moyenne de la force qui sollicite le point matériel de masse m a pour valeur

$$f = \tfrac{1}{2}m\gamma a,$$

en appelant γ l'accélération à l'unité de distance et a l'amplitude de l'oscillation.

L'accélération γ est liée à la durée d'une révolution i par la relation

$$\gamma = \frac{4\pi^2}{i^2}.$$

On déduit de ces deux équations, pour la valeur moyenne de la force,

$$f = 2\pi^2 m \frac{a}{i^2}.$$

En multipliant les deux membres de cette équation par f et en extrayant les racines, on a

$$f = \pi\sqrt{2m\frac{fa}{i^2}}.$$

Le produit fa est proportionnel à la température absolue T. Dans le cas présent la température absolue est proportionnelle à i^2; la force f a une valeur constante ([1]).

Ainsi, lorsque la chaleur spécifique sous pression constante est égale à trois fois la chaleur spécifique absolue, la valeur moyenne de la force qui sollicite chaque point matériel est indépendante de la température.

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXX, p. 40; 1875.

NOTE E.

SUR LE RAPPORT DES CHALEURS SPÉCIFIQUES DES GAZ.

1. Si l'on désigne par K la chaleur spécifique absolue ou la chaleur spécifique sous volume constant d'un gaz parfait, par T la température absolue, par E l'équivalent mécanique de la chaleur, la demi-force vive du gaz, rapportée à l'unité de poids du gaz, est KTE.

Si l'on appelle p la pression du gaz, v son volume spécifique, la théorie de la constitution des gaz fondée sur le mouvement de translation des molécules, ou la théorie de Bernoulli, conduit à la relation suivante :

$$KTE = \tfrac{3}{2} pv.$$

En appelant A l'équivalent calorifique du travail, cette relation peut s'écrire sous la forme

$$K = \tfrac{3}{2} A \frac{pv}{T}.$$

Si l'on appelle C la chaleur spécifique du gaz sous pression constante, on a, entre les deux chaleurs spécifiques C et K, la relation connue

$$C - K = A \frac{pv}{T}.$$

On déduit des deux dernières équations, pour le rapport

des deux chaleurs spécifiques,

$$\frac{C}{K} = \frac{5}{3}.$$

L'expérience donne, pour le rapport des chaleurs spécifiques des gaz, dans lesquels le travail intérieur a une valeur très faible, le nombre 1,41.

La théorie de Bernoulli est donc en contradiction formelle avec l'expérience. Il est facile de voir que la force vive du mouvement de translation des molécules n'est qu'une fraction de la force vive du gaz.

La force vive de translation est $3pv$. La force vive des gaz est $2KTE$. Le rapport de ces forces vives est

$$\frac{3pv}{2KTE} = \frac{3}{2}\left(\frac{C}{K} - 1\right) = \frac{3}{2} \times 0,41 = 0,615.$$

Ainsi le mouvement de translation seul est insuffisant pour établir les propriétés des gaz; il est nécessaire d'ajouter à la force vive de translation un autre terme pour représenter la force vive des gaz.

La force vive de translation est le viriel extérieur dans le théorème de M. Clausius sur le mouvement stationnaire; le viriel intérieur est précisément le terme qu'il faut ajouter à la force vive de translation des molécules pour rétablir la concordance entre la théorie et l'observation.

2. Si l'on désigne par F la force qui agit entre deux points matériels (¹), situés à la distance r, le viriel intérieur est re-

(¹) On désigne ici par F la force qui agit entre deux points matériels quelconques, afin d'éviter toute confusion avec la force désignée par f dans les Notes précédentes : la force f est la force qui détermine le mouvement vibratoire calorifique.

présenté par

$$\frac{1}{2}\Sigma \mathrm{F} r,$$

en considérant dans cette somme tous les points matériels pris deux à deux.

Si l'on désigne par p la pression extérieure, par v le volume du corps, le viriel extérieur est représenté par

$$\frac{3}{2} p v.$$

En désignant par m la masse d'un point matériel, par mu^2 sa force vive moyenne, le théorème de M. Clausius, relatif au mouvement stationnaire, est exprimé par la relation

$$\frac{1}{2}\Sigma m u^2 = \frac{1}{2}\Sigma \mathrm{F} r + \frac{3}{2} p v.$$

Si l'on suppose, pour abréger, que le poids du corps soit égal à l'unité de poids, le volume v est le volume spécifique du corps; la demi-force vive moyenne est le produit de trois facteurs : la chaleur spécifique absolue, la température absolue et l'équivalent mécanique de la chaleur.

En appelant K la chaleur spécifique absolue, T la température absolue, E l'équivalent mécanique de la chaleur, on a

$$\frac{1}{2}\Sigma m u^2 = \mathrm{KTE}.$$

Le théorème relatif au mouvement stationnaire peut se mettre sous la forme

$$\mathrm{KTE} = \frac{1}{2}\Sigma \mathrm{F} r + \frac{3}{2} p v.$$

Désignons, pour abréger, le viriel intérieur par V,

$$\mathrm{V} = \frac{1}{2}\Sigma \mathrm{F} r.$$

La relation précédente s'écrit alors

$$\mathrm{KTE} = \mathrm{V} + \frac{3}{2} p v. \tag{1}$$

Cette relation est générale et s'applique à toute espèce de corps. Si l'on suppose qu'un corps éprouve une transforma-

tion sous pression constante, on déduit de la relation (1)

$$\text{(2)} \qquad KE = \frac{dV}{dT} + \tfrac{3}{2} p \frac{dv}{dt}.$$

3. Appliquons cette dernière relation à un gaz parfait.

Désignons par t la température centigrade qui correspond à la température absolue T, par α le coefficient de dilatation du gaz parfait. Les deux températures t et T sont liées par la relation

$$T = \frac{1}{\alpha} + t.$$

Désignons, en outre, par v_0 le volume spécifique du gaz à la température de la glace fondante sous la pression p. Les deux volumes v et v_0 sont liés par la relation

$$v = v_0(1 + \alpha t).$$

On en déduit

$$\frac{dv}{dT} = v_0 \alpha = \frac{v}{T}.$$

La relation (2), dans le cas d'un gaz parfait, peut se mettre sous la forme

$$\text{(3)} \qquad KE = \frac{dV}{dT} + \frac{3}{2}\frac{pv}{T}.$$

Si l'on appelle C la chaleur spécifique d'un gaz parfait sous la pression constante p, et si l'on remarque que la chaleur spécifique sous volume constant du gaz parfait se confond avec la chaleur spécifique absolue, les deux chaleurs spécifiques sont liées par la relation bien connue

$$\text{(4)} \qquad (C - K)E = \frac{pv}{T}.$$

On déduit des deux dernières relations

$$(5) \qquad (C - \tfrac{5}{3}K)E = -\frac{2}{3}\frac{dV}{dT}.$$

Cette équation établit une relation entre les deux chaleurs spécifiques d'un gaz parfait et la dérivée du viriel intérieur par rapport à la température.

On ne sait rien *a priori* sur le viriel intérieur ou sur la façon dont ce viriel intérieur se comporte par suite d'une variation de température sous pression constante.

4. Si l'on veut trouver, d'après la relation (5), le rapport des deux chaleurs spécifiques d'un gaz parfait, il faut faire nécessairement une hypothèse sur le viriel intérieur. On a fait l'hypothèse la plus simple; on a supposé

$$\frac{dV}{dt} = 0.$$

Dans cette hypothèse, le rapport des chaleurs spécifiques d'un gaz a pour valeur

$$\frac{C}{K} = \frac{5}{3}.$$

Ce nombre est-il admissible?

Le rapport des chaleurs spécifiques peut s'obtenir de trois manières : au moyen de l'expérience de Clément et Desormes, de la vitesse du son ou de la relation (4). Aucune de ces méthodes ne permet de supposer, à moins d'admettre dans les expériences les erreurs les plus grossières, que le rapport des chaleurs spécifiques de l'air ou de l'hydrogène soit sensiblement supérieur à 1,41.

Le nombre $\frac{5}{3}$, comme rapport des chaleurs spécifiques des gaz parfaits, est en contradiction formelle avec tous les faits

connus. Si l'on adopte ce nombre, il faut supposer non seulement que le viriel n'éprouve pas de variation sous pression constante par suite d'un changement de température, mais que le viriel lui-même est nul.

Si l'on compare, en effet, les relations (1) et (3), on a

$$(6) \qquad \frac{dV}{dT} = \frac{V}{T}.$$

Si le premier membre de cette dernière équation est nul, le viriel V doit être nul et le théorème de M. Clausius dans le cas d'un gaz parfait doit se réduire à la relation

$$\Sigma m u^2 = 3pv.$$

Cette relation est l'expression de la théorie des gaz de Bernoulli.

On avait reconnu l'insuffisance de la théorie de Bernoulli; le théorème de M. Clausius venait combler une lacune considérable dans la théorie des gaz. Si l'on accepte le nombre $\frac{5}{3}$ pour le rapport des chaleurs spécifiques d'un gaz parfait, il faut revenir à la théorie de Bernoulli : il faut faire un pas en arrière.

5. La question du rapport des deux chaleurs spécifiques a été soulevée de nouveau à propos des expériences de MM. Kundt et Warburg sur la vitesse du son dans la vapeur de mercure. Ces expériences ont conduit à admettre le nombre $\frac{5}{3}$ pour le rapport des chaleurs spécifiques de la vapeur de mercure : immédiatement on a conclu que la vapeur de mercure devait être considérée comme le type des gaz parfaits. Il est nécessaire de faire une remarque à propos de cette conclusion.

Lorsque la propagation du son a lieu dans un gaz, de telle manière qu'il ne s'opère aucun échange de chaleur entre le

gaz et les parois du récipient qui le renferme, il n'est pas douteux que l'on puisse déduire de la formule de la vitesse du son le coefficient de détente adiabatique du gaz. Si l'on représente la loi de détente adiabatique du gaz par une formule de la forme

$$pv^n = \text{const.},$$

dans laquelle le coefficient n peut être regardé comme constant, au moins dans un certain intervalle de l'échelle des températures, le coefficient de détente adiabatique n est lié aux deux chaleurs spécifiques et à la température par une relation très simple.

Si l'on appelle C la chaleur spécifique sous pression constante, c la chaleur spécifique sous volume constant, α le coefficient de dilatation sous pression constante, α' le coefficient de dilatation sous volume constant, t la température centigrade, le coefficient de détente adiabatique a pour expression

$$n = \frac{C}{c} \times \frac{\frac{1}{\alpha} + t}{\frac{1}{\alpha'} + t}.$$

Admettons que les expériences sur la vitesse du son donnent avec exactitude le coefficient de détente n. Pour déduire de la formule précédente le rapport des deux chaleurs spécifiques, il faudrait connaître, outre le coefficient de détente, les coefficients de dilatation sous pression constante et sous volume constant de la vapeur de mercure.

Le coefficient de détente n'est égal au rapport des deux chaleurs spécifiques que dans le cas où les deux coefficients de dilatation sont égaux; dans ce cas le gaz suit la loi de Mariotte. Cette dernière propriété ne semble pas avoir été établie jusqu'à présent pour la vapeur de mercure.

En outre, en admettant même que l'expérience donne, avec toute l'exactitude désirable, le nombre $\frac{5}{3}$ pour le rapport des deux chaleurs spécifiques d'un gaz, peut-on conclure, d'après cela, que le gaz soit un gaz parfait?

Dans ce qui précède, on a supposé qu'il s'agissait d'un gaz parfait, que la chaleur spécifique du gaz sous volume constant se confondait avec la chaleur spécifique absolue du gaz. On ne sait rien jusqu'à présent à propos de la valeur du travail intérieur dans la vapeur de mercure : rien n'autorise à admettre que la chaleur spécifique sous volume constant de cette vapeur se confonde avec sa chaleur spécifique absolue.

Si on laisse de côté toute espèce d'hypothèse relative à la constitution des gaz, on peut se poser cette question générale :

Le rapport des deux chaleurs spécifiques d'un gaz est égal à $\frac{5}{3}$; le gaz est-il dépourvu de travail intérieur?

Dans l'état actuel, la première Partie de la Thermodynamique ne peut fournir aucune réponse à cette question.

NOTE F.

SUR LE TRAVAIL INTÉRIEUR DANS LES SOLIDES.

On ne connaît pas, jusqu'à présent, de relation générale entre le travail intérieur et le viriel intérieur; mais, pour certains corps solides, il existe une relation très simple entre ces deux quantités.

Désignons par $d\lambda$ le travail intérieur effectué par l'unité de poids d'un corps qui se dilate sous la pression constante p, en passant de la température T à la température infiniment voisine $T + dT$, du volume v au volume $v + dv$.

En conservant les notations précédentes, le travail intérieur élémentaire $d\lambda$ est lié à la chaleur spécifique sous pression constante C et à la chaleur spécifique absolue K par la relation

$$(1) \qquad C\,dT = K\,dT + A\,p\,dv + A\,d\lambda.$$

D'un autre côté, le théorème de M. Clausius relatif au mouvement stationnaire est exprimé par la relation

$$2KT = 2AV + 3Apv.$$

Si l'on suppose une transformation élémentaire opérée sous pression constante, le théorème de M. Clausius donne la relation

$$(2) \qquad 2K\,dT = 2A\,dV + 3A\,p\,dv.$$

En retranchant membre à membre les équations (1) et (2), on a la relation générale

$$(C - 3K)dT = A(d\lambda - 2dV) - 2Apdv.$$

Lorsqu'il s'agit des corps solides, en général, la chaleur consommée en travail externe est extrêmement faible. En négligeant le dernier terme, la relation précédente peut se mettre sous la forme approchée

$$(C - 3K)dT = A(d\lambda - 2dV).$$

Pour un certain nombre de corps solides, la chaleur spécifique sous pression constante est égale au triple de la chaleur spécifique absolue,

$$C = 3K.$$

Dans ce cas particulier, la dernière relation conduit à l'expression suivante du travail intérieur :

$$(3) \qquad d\lambda = 2dV.$$

Ainsi, lorsque la chaleur spécifique sous pression constante est égale au triple de la chaleur spécifique absolue, comme cela a lieu pour un grand nombre de solides, le travail intérieur effectué par le corps qui se dilate sous pression constante est égal au double de l'accroissement du viriel intérieur.

Ici se pose cette question : peut-on représenter le travail intérieur en fonction des forces intérieures au moyen des formules de la Mécanique générale?

Lorsque l'on chauffe certains corps sous volume constant, il est certain qu'une partie de la chaleur absorbée par le corps est consommée en travail intérieur (p. 467) : l'existence de ce

travail intérieur est inconciliable avec une expression du travail qui renferme une variation de la distance des molécules.

Lorsque l'on chauffe certains corps sous pression constante, l'eau, par exemple, dans le voisinage de zéro, la plus grande partie de la chaleur absorbée par le corps est consommée en travail intérieur; l'eau se contracte par la chaleur; le travail intérieur ne peut se représenter par une formule qui renferme la variation de distance des molécules (p. 495).

Il en est de même dans certains changements d'état physique, dans la fusion de la glace, par exemple.

Si l'expression du travail intérieur, empruntée à la Mécanique générale, manque de généralité, il y a lieu de rechercher si cette expression peut convenir à propos de la dilatation des corps solides soumis à une pression constante.

Lorsque la distance de deux points devient $r + dr$, le travail de la force F a pour valeur $F dr$, d'après la formule de la Mécanique générale. Admettons, pour l'expression du travail intérieur, la formule

$$d\lambda = \Sigma F dr. \tag{4}$$

Si l'on remplace, dans la relation (3), le viriel intérieur par sa valeur, on a

$$d\lambda = d\Sigma F r = \Sigma F dr + \Sigma r dF.$$

On déduit des deux dernières relations

$$\Sigma r dF = 0.$$

Cette relation indique que, dans le cas considéré, les forces intérieures F n'éprouvent pas de variation sensible lorsque la température varie sous pression constante.

Si le travail intérieur est représenté par la formule (4), les forces intérieures conservent une valeur constante, dans le

cas considéré, lorsque le corps solide est maintenu sous pression constante.

Réciproquement, si l'on admet que les forces intérieures conservent une valeur sensiblement constante dans la dilatation sous pression constante, et si l'on représente le travail intérieur par la relation (4), on arrive à cette conclusion : la chaleur spécifique du corps sous pression constante est égale à trois fois la chaleur spécifique absolue.

On retrouve alors, d'une autre manière, une propriété déjà indiquée à propos de la loi de Dulong et Petit : le produit de la chaleur spécifique sous pression constante des gaz simples par leur poids atomique est sensiblement égal à la moitié du produit correspondant pour les corps simples à l'état solide (¹).

Dans le cas particulier où la chaleur spécifique d'un corps solide est égale au triple de la chaleur spécifique absolue de ce corps, le travail intérieur effectué par le corps, chauffé sous pression constante, peut s'exprimer au moyen des formules de la Mécanique générale.

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XXIV, p. 306; 1871.

NOTE G.

SUR LA CONTINUITÉ DE L'ÉTAT LIQUIDE ET DE L'ÉTAT GAZEUX.

Si l'on désigne par v le volume occupé par un corps à la température absolue T et sous la pression p, par ψ le volume invariable occupé par les atomes, par r la pression interne, par R une quantité constante, la relation proposée par M. Hirn est la suivante :

$$(p+r)(v-\psi)=\mathrm{RT}.$$

M. Van der Waals a été conduit, par des considérations théoriques, à admettre que la pression interne est inversement proportionnelle au carré du volume. En désignant par a et b deux quantités constantes, la relation proposée par M. Van der Waals a la forme suivante :

$$p=\frac{\mathrm{RT}}{v-a}-\frac{b}{v^2}.$$

M. Clausius a proposé une relation qui concorde, d'une manière plus satisfaisante, avec les expériences de M. Andrews sur l'acide carbonique. En désignant par α, β, R, c des quantités constantes, la formule de M. Clausius est la suivante :

$$p=\frac{\mathrm{RT}}{v-\alpha}-\frac{c}{\mathrm{T}(v+\beta)^2} \quad (^1).$$

(¹) Rankine avait proposé antérieurement (*Philosophical Trans-*

Si l'on prend pour unité de pression la pression de l'atmosphère, et pour unité de volume le volume occupé par l'acide carbonique sous la pression d'une atmosphère et à la température de la glace fondante, les constantes ont les valeurs suivantes :

$$R = 0,003688,$$
$$c = 2,0935,$$
$$\alpha = 0,000843,$$
$$\beta = 0,000977.$$

Si l'on exprime, conformément aux habitudes de la Thermodynamique, les pressions en kilogrammes par mètre carré de surface, les volumes en mètres cubes, et si l'on suppose le poids d'acide carbonique égal à un kilogramme, les constantes ont les valeurs suivantes :

$$R = 19,273,$$
$$c = 5553,$$
$$\alpha = 0,000426,$$
$$\beta = 0,000494.$$

M. Sarrau a déduit de la formule de M. Clausius les éléments qui déterminent la position du point critique.

La courbe isothermique présente un point d'inflexion correspondant au point critique; la tangente en ce point d'inflexion est parallèle à l'axe des volumes. La position du point critique est déterminée par les deux conditions

$$\frac{dp}{dv} = 0, \quad \frac{d^2p}{dv^2} = 0.$$

En effectuant le calcul, on trouve, pour valeurs du volume

---

actions, 1854) une relation qui ne renferme que deux constantes,

$$p = \frac{RT}{v} - \frac{c}{Tv^2}.$$

critique et de la température critique,

$$v = 3\alpha + 2\beta,$$

$$T = \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{c}{R}\right)^{\frac{1}{2}} (\alpha + \beta)^{-\frac{1}{2}}.$$

En reportant ces valeurs dans la formule de M. Clausius, on trouve, pour valeur de la pression critique,

$$p = 6^{-\frac{3}{2}} (cR)^{\frac{1}{2}} (\alpha + \beta)^{-\frac{3}{2}}.$$

En prenant pour unité de pression la pression atmosphérique, et pour unité de volume le volume occupé par le gaz à zéro sous la pression de l'atmosphère, M. Sarrau a déduit des expériences de M. Amagat les valeurs suivantes des constantes :

GAZ.	c.	α.	β.
Hydrogène..........	0,0551	0,000887	—0,000430
Azote...............	0,4464	0,001359	+0,000263
Oxygène............	0,5475	0,000890	+0,000686
Formène............	0,9295	0,001091	+0,000840
Acide carbonique....	2,092	0,000866	+0,000949
Éthylène............	2,688	0,000967	+0,001919

La constante R a la valeur commune 0,003663 pour tous les gaz; il est facile de s'en rendre compte.

Aux températures élevées et sous de faibles pressions, le volume v est assez considérable pour que la formule de M. Clausius se réduise à la forme simple

$$pv = RT.$$

Si l'on admet que cette formule soit applicable aux gaz

précédents à zéro et sous la pression de l'atmosphère, si l'on prend pour unité de pression la pression atmosphérique, et pour unité de volume le volume du gaz à zéro sous la pression de l'atmosphère, la quantité R est l'inverse de la température absolue qui correspond à la glace fondante : cette quantité R, d'après la définition de la température absolue, est égale au coefficient de dilatation des gaz parfaits.

On a indiqué précédemment (p. 506) les valeurs de la température critique, de la pression critique et du volume critique pour les gaz contenus dans le Tableau.

La relation indiquée par M. Clausius pour l'acide carbonique s'étend, comme l'a montré M. Sarrau, à l'hydrogène, à l'azote, à l'oxygène, au formène et à l'éthylène : cette relation devient insuffisante dans le cas de certaines vapeurs.

M. Clausius a proposé une relation plus générale (¹). En conservant les notations précédentes et en désignant par A, B, n des quantités constantes, particulières à chaque corps, la pression est liée au volume spécifique et à la température par la relation suivante :

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{v - \alpha} - \frac{AT^{-n} - B}{(v + \beta)^2}.$$

A chaque température correspond une courbe isothermique commune à l'état liquide, à l'état gazeux et à l'état intermédiaire, qui établit la continuité entre l'état liquide et l'état gazeux. La relation précédente est l'équation de la

(¹) *Annalen der Physik und Chemie* de G. Wiedemann, nouv. série, t. XIV, p. 279 et 692; 1881. — *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. XXX, p. 433.

courbe isothermique, en prenant pour coordonnées d'un point de la courbe la pression et le volume. La tension de la vapeur saturée qui correspond à une température déterminée s'obtient en menant une ligne parallèle à l'axe des volumes qui sépare sur la courbe deux segments ayant des aires égales (p. 504).

En prenant, comme on le suppose habituellement en Thermodynamique, pour unité de pression la pression exercée par un kilogramme sur un mètre carré de surface, pour unité de volume le mètre cube et en supposant le poids du corps égal à 1 kilogramme, les constantes ont les valeurs suivantes, d'après M. Clausius, pour l'eau et l'éther :

	R.	α.	β.	A.	B.	*n*.
Eau.......	47,05	0,00754	0,001815	45,17	0,00737	1,24
Éther.....	11,4318	0,0010876	0,0006476	15,607	0,0044968	1,19233

M. Clausius a montré que la formule précédente donne, pour les tensions des vapeurs saturées émises par l'eau et par l'éther des nombres qui s'accordent d'une manière très satisfaisante avec l'observation.

Dès l'instant où des mesures exactes ont permis de con struire des Tables de tensions de vapeur à différentes températures, on a songé à représenter les résultats des observations par des formules empiriques; diverses formules ont été proposées pour la vapeur d'eau et pour les vapeurs d'autres liquides, en dehors de toute considération relative à la Thermodynamique.

La Thermodynamique a remis la question au jour, mais

sous un aspect un peu différent. Anciennement on cherchait une relation directe entre la tension d'une vapeur et la température; aujourd'hui on cherche une relation générale, commune à la vapeur et au liquide, entre la pression, le volume et la température; cette relation contient implicitement la tension de la vapeur saturée à chaque température.

Lorsqu'un gaz suit la loi de Mariotte, le volume d'une masse déterminée de gaz est lié à la pression et à la température par une relation tellement simple que les applications sont rendues faciles. On sait, depuis longtemps, l'intérêt qui s'attache à la connaissance d'une relation analogue pour les divers états de la matière. Des considérations empruntées à la Thermodynamique mettent aujourd'hui sur la voie de semblables relations pour la matière à l'état de vapeur et à l'état liquide : la détermination des tensions de vapeur aux différentes températures se présente comme une application immédiate de ces formules, qui ont pris naissance à la suite de la direction nouvelle imprimée aux idées par la théorie mécanique de la chaleur.

NOTE H.

SUR LA COHÉSION DES CORPS SOLIDES.

1. Dans le mouvement vibratoire, la force vive moyenne d'une particule est égale au produit de l'amplitude par la valeur moyenne de la force qui produit le mouvement vibratoire. Si l'on considère la chaleur comme un mouvement vibratoire, la chaleur réellement existante à l'intérieur d'un corps est représentée par la demi-force vive moyenne du mouvement vibratoire.

En conservant les notations précédentes et en supposant le poids du corps égal à l'unité, on a la relation

$$\mathrm{KTE} = \tfrac{1}{2}\,\Sigma fa.$$

Le dernier membre de cette relation peut se mettre sous une autre forme.

Au lieu de considérer la force f appliquée à une particule, imaginons un élément plan σ soumis au mouvement vibratoire, et désignons par ρ la force appliquée à l'unité de surface de cet élément plan. Cela revient à décomposer les particules, qui constituent le corps, en trois groupes égaux animés de mouvements vibratoires dans trois directions rectangulaires : l'élément σ est alors perpendiculaire à l'une de ces directions.

L'amplitude a la valeur commune a dans tous les mouve-

ments vibratoires. On peut dès lors mettre la somme précédente sous la forme

$$\Sigma fa = \Sigma \rho \sigma a.$$

D'ailleurs, la force ρ rapportée à l'unité de surface a une valeur constante; on a donc

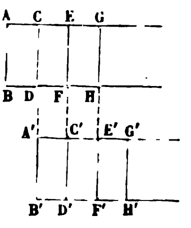
$$\Sigma fa = \rho \Sigma \sigma a.$$

Pour évaluer la dernière somme, considérons les mouvements vibratoires qui s'effectuent dans une même direction. Imaginons un cylindre dont les génératrices soient parallèles à cette direction, et partageons ce cylindre en tranches égales, perpendiculaires à cette direction, ayant une épaisseur commune égale à l'amplitude du mouvement vibratoire.

On peut toujours supposer que les mouvements vibratoires de ces tranches s'effectuent d'une manière identique, c'est-à-dire que les particules appartenant à chacune de ces tranches possèdent au même instant des vitesses égales : ces vitesses sont d'ailleurs parallèles, d'après ce que l'on a supposé précédemment.

La *fig.* 95 représente trois tranches égales ABCD, CDEF,

Fig. 95.



EFGH à l'instant où les vitesses de ces tranches sont nulles. Supposons que ces tranches vibrent dans le sens AC. Lorsque chaque point acquiert la vitesse maximum, chaque point s'est déplacé de la longueur $AC = a$. La première tranche ABCD

prend la place A'B'C'D' de la seconde tranche CDEF; la seconde tranche, à son tour, prend la place C'D'E'F' de la troisième tranche EFGH; la troisième tranche prend la position E'F'G'H' : la longueur E'G' est égale à l'amplitude a.

La somme des volumes représentés par σa, prise dans l'étendue AG, est égale au volume ABGH. Par suite, la somme des volumes représentée par $\Sigma\sigma a$, pour le corps entier, est égale au volume occupé par les particules animées du mouvement vibratoire.

Si l'on suppose que le mouvement vibratoire se rapporte à l'éther, le volume occupé par les particules en vibration est égal à $v - \psi$, en désignant par v le volume spécifique du corps et par ψ le volume invariable occupé par les atomes,

$$\Sigma\sigma a = v - \psi.$$

On a, d'après cela, la relation

$$\text{KTE} = \tfrac{1}{2}\rho(v - \psi). \tag{1}$$

On retrouve ainsi une formule analogue à celle de M. Hirn [1].

---

[1] Si l'on désigne par p la pression extérieure, rapportée à l'unité de surface, et si l'on pose

$$\rho = \rho' + p,$$

la relation (1) prend la forme

$$\text{KTE} = \tfrac{1}{2}(\rho' + p)(v - \psi).$$

Si l'on désigne par r la pression interne, par R une quantité constante, la relation générale proposée par M. Hirn est représentée par l'équation

$$\text{RT} = (r + p)(v - \psi).$$

On déduit des deux dernières équations

$$\frac{\frac{r}{p} + 1}{\frac{\rho'}{p} + 1} = \frac{\text{R}}{2\text{KE}}.$$

Les deux variables $\frac{r}{p}$ et $\frac{\rho'}{p}$ sont liées par une relation linéaire.

Nous désignerons la quantité ρ sous le nom de *cohésion.* La cohésion ρ a une signification particulière.

2. Considérons un point M (*fig.* 96) animé d'un mouvement vibratoire dans la direction OX, autour du centre fixe O. L'accélération du point mobile est proportionnelle à la distance de ce point au centre fixe; si l'on désigne par γ l'accélération à l'unité de distance, l'accélération du point M, situé à la distance $OM = x$ du centre fixe, est égale à γx.

Considérons le même point matériel soumis, en outre, à l'action d'une force constante dirigée suivant OX. Désignons par ξ la distance OM du point mobile au centre fixe O. L'accélération du point M est la résultante de deux accélérations :

Fig. 96.



l'une $\gamma\xi$, dirigée vers le point O, l'autre est l'accélération j qui correspond à la force constante. Si l'on suppose que la force constante agisse dans la direction OM, l'accélération du point M est égale à

$$\gamma\xi - j.$$

Cette accélération peut se mettre sous la forme

$$\gamma\left(\xi - \frac{j}{\gamma}\right).$$

Le second mouvement est donc un mouvement vibratoire de même période que le premier; le nouveau centre de vibration est à une distance du premier centre de vibration égale à $\frac{j}{\gamma}$.

L'amplitude de ce nouveau mouvement vibratoire sera dé-

terminée, si l'on suppose que la force vive moyenne soit la même dans les deux mouvements.

Si l'on appelle a l'amplitude du premier mouvement, la force vive moyenne est égale à $\frac{1}{2}\gamma a^2$, en supposant la masse du point matériel égale à l'unité.

Si l'on appelle a' l'amplitude du second mouvement, la force vive moyenne est égale à $\frac{1}{2}\gamma a'^2 - ja'$, en supposant également la masse du point matériel égale à l'unité.

En égalant les deux valeurs de la force vive moyenne, la nouvelle amplitude a' est définie par la relation

$$a'^2 - a^2 = \frac{2ja'}{\gamma}.$$

Cette relation peut se mettre sous la forme

$$a' - a = \frac{2a'}{a + a'} \frac{j}{\gamma}.$$

Si l'on suppose l'accélération j de la force constante assez faible pour que l'amplitude a' diffère peu de a, on aura, en négligeant les termes du second ordre,

$$a' - a = \frac{j}{\gamma}$$

ou bien

$$\frac{a' - a}{a} = \frac{j}{\gamma a}.$$

Appliquons cette relation au cas d'une traction exercée dans la direction OX.

Les amplitudes a' et a sont proportionnelles, comme on l'a vu précédemment, aux épaisseurs d'une tranche. Le rapport $\frac{a' - a}{a}$ représente l'allongement de l'unité de longueur dans la direction OX; désignons cette quantité par λ.

Désignons par φ la traction exercée sur l'unité de surface

d'un plan perpendiculaire à la direction OX, par ρ la cohésion rapportée à l'unité de surface. La cohésion ρ est la valeur moyenne de la force qui agit sur l'unité de surface du plan perpendiculaire à OX ou la moitié de la force maximum qui agit sur ce plan. On peut donc remplacer le rapport $\frac{j}{\gamma a}$ par $\frac{\varphi}{2\rho}$.

Si l'on suppose que la température soit la même avant et après la traction, ou que la force vive moyenne du mouvement vibratoire soit la même dans les deux cas, on a la relation

$$\lambda = \frac{\varphi}{2\rho}.$$

D'ailleurs, l'expérience indique que l'allongement de l'unité de longueur d'une barre soumise à une traction est proportionnel à la traction rapportée à l'unité de surface. Le coefficient d'élasticité Q est défini par la relation

$$\lambda = \frac{\varphi}{Q}.$$

On déduit des deux dernières relations

$$\rho = \tfrac{1}{2}Q.$$

On est conduit ainsi à ce résultat : la cohésion est égale à la moitié du coefficient d'élasticité ([1]).

Pour savoir si cette relation est exacte, il faut calculer la cohésion et la comparer au coefficient d'élasticité donné par l'observation.

3. La valeur de la cohésion est donnée par la relation (1) en fonction de la chaleur spécifique absolue K et du volume ψ occupé par les atomes.

La chaleur spécifique absolue K peut se déduire de la loi de

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIV, p. 306; 1871.

Dulong et Petit, en prenant, par exemple, pour chaleur spécifique absolue de l'hydrogène la chaleur spécifique de ce gaz sous volume constant. Le volume ψ occupé par les atomes est complètement inconnu. On ne peut déduire, en général, la cohésion de la relation (1). Il est, toutefois, un cas particulier où le calcul devient possible.

Lorsque la chaleur spécifique sous pression constante d'un corps solide est égale au triple de la chaleur spécifique absolue, les forces qui déterminent le mouvement vibratoire de chaque particule conservent, comme on l'a vu précédemment (p. 529), une valeur sensiblement constante lorsque le corps se dilate sous pression constante : il doit en être de même de la cohésion.

Si l'on néglige la variation de la cohésion, lorsque la dilatation s'effectue sous pression constante, on déduit de la relation (1), pour valeur de la cohésion,

$$\rho = \frac{2KE}{\left(\frac{dv}{dT}\right)}. \tag{2}$$

Dans cette formule, le coefficient $\frac{dv}{dT}$ se rapporte à la dilatation sous pression constante : le volume v est le volume spécifique du corps à la température T.

Au lieu de considérer l'unité de poids du corps, on peut considérer un poids M; si l'on appelle u le volume du corps à la température T,

$$u = Mv, \quad \frac{dv}{dT} = \frac{1}{M}\frac{du}{dT};$$

la valeur de la cohésion peut alors s'écrire

$$\rho = \frac{2MKE}{\left(\frac{du}{dT}\right)}. \tag{3}$$

Si l'on considère tous les corps simples sous leurs poids atomiques, le produit MK est constant, d'après la loi de Dulong et Petit. La relation précédente conduit à la proposition suivante :

La cohésion d'un corps simple à l'état solide est inversement proportionnelle à la dilatation qu'éprouve, pour une élévation de température de 1 degré, le volume qui correspond au poids atomique.

Le calcul de la cohésion, d'après la relation (2), s'effectue sans difficulté, lorsque l'on connaît la densité du corps solide et son coefficient de dilatation. La chaleur spécifique absolue se déduit de la loi de Dulong et Petit, en prenant l'hydrogène, par exemple, comme terme de comparaison. Le produit de la chaleur spécifique absolue de l'hydrogène par son poids atomique est sensiblement égal à 1, 2, si l'on représente par 8 le poids atomique de l'oxygène : il suffit de diviser 1, 2 par le poids atomique d'un corps simple ou par le poids atomique moyen d'un corps composé pour avoir la chaleur spécifique absolue de ce corps.

Si l'on désigne par ϖ le poids atomique d'un corps simple, la chaleur spécifique absolue de ce corps a pour valeur

$$K = \frac{1,2}{\varpi}.$$

Si l'on appelle v et v_0 les volumes occupés par l'unité de poids du corps aux températures centigrades zéro et t, α le coefficient de dilatation cubique du corps entre ces températures, on a

$$v = v_0(1 + \alpha t),$$

$$\frac{dv}{dT} = v_0\alpha.$$

Le volume spécifique v est le volume en mètres cubes oc-

cupé par 1 kilogramme du corps. Si l'on appelle Δ la densité du corps par rapport à l'eau, le volume spécifique a pour valeur

$$v = \frac{0^{mc},001}{\Delta}.$$

Le coefficient de dilatation cubique α est égal au triple du coefficient de dilatation linéaire. En appelant δ le coefficient de dilatation linéaire,

$$\alpha = 3\delta.$$

En prenant pour équivalent mécanique de la chaleur le nombre 425, on déduit de la relation (2), d'après ces notations, pour valeur de la cohésion, à la température de la glace fondante,

$$\rho = 340000 \frac{\Delta}{\varpi\delta}.$$

Cette valeur de la cohésion est évaluée en kilogrammes par mètre carré de surface; en la divisant par 1000000, on aura la valeur de la cohésion en kilogrammes rapportée au millimètre carré. En désignant par ρ' la valeur de la cohésion, lorsque l'on adopte ce choix d'unités,

$$\rho' = 0,34 \frac{\Delta}{\varpi\delta}.$$

Le Tableau suivant renferme les valeurs de la cohésion calculées pour quelques-uns des métaux dont on connaît le coefficient d'élasticité. La dernière colonne du Tableau renferme les valeurs du coefficient d'élasticité Q, d'après les expériences de Wertheim : le coefficient d'élasticité est exprimé en kilogrammes par millimètre carré de surface. Les valeurs de la densité par rapport à l'eau Δ sont prises également dans un Tableau dressé par Wertheim, pour des métaux non recuits.

MÉTAUX.	DENSITÉ par rapport à l'eau Δ.	POIDS atomique ϖ.	COEFFICIENT de dilatation linéaire δ.	COHÉSION ρ'.	COEFFICIENT d'élasticité Q.
Or..............	18,889	98,2	0,000015	4359	8603
Argent............	10,458	108	0,000019	1732	7411
Platine..	20,513	98,5	0,000009	7867	15647
Cuivre.............	8,906	31,75	0,000017	5610	12200
Fil de fer ordinaire..	7,553	28	0,000011	8337	18613

Si l'on excepte l'argent, on voit que pour les autres métaux la valeur de la cohésion ρ' est sensiblement égale à la moitié du coefficient d'élasticité. On ne peut prétendre à une exactitude absolue dans une comparaison de ce genre. La densité seule se rapporte à l'échantillon du métal dont le coefficient d'élasticité a été déterminé par l'expérience; le coefficient de dilatation a été pris dans les Tables usuelles. De plus l'équation (2), par la manière même dont elle a été établie, ne peut fournir qu'une valeur approchée de la cohésion.

Cette relation a le caractère d'une loi limite, dont les corps solides paraissent se rapprocher d'autant plus qu'ils sont pris à des températures plus basses, dans des conditions plus voisines de l'état solide parfait.

D'après le Tableau, pour l'argent seul, la cohésion ρ' est environ le quart du coefficient d'élasticité, lorsque l'on prend pour poids atomique de l'argent le nombre 108, celui du fer étant 28; mais on sait que le poids atomique de l'argent doit être dédoublé, d'après les recherches de Regnault sur les chaleurs spécifiques; l'argent rentre ainsi dans la loi générale.

Il est à remarquer que la relation $\rho' = \frac{1}{2}Q$, si elle est générale et applicable à tous les métaux, conduit, relativement à l'argent, à la même conclusion que la loi de Dulong et Petit, et cependant la relation simple qui existe entre la cohésion

et le coefficient d'élasticité ne dépend en aucune manière de la loi des chaleurs spécifiques.

Pour établir la relation (2), qui sert à calculer la cohésion, on néglige les variations de la cohésion dues aux variations de température. On peut considérer les variations de la cohésion comme étant très faibles dans une certaine étendue de l'échelle thermométrique; il n'en est plus de même à deux températures notablement différentes, à zéro et à 200 degrés, par exemple.

D'après les expériences de Wertheim, le coefficient d'élasticité des métaux décroît en général à mesure que la température s'élève, sauf pour le fer et l'acier; le coefficient d'élasticité de ces métaux augmente de zéro à 100 degrés, pour diminuer ensuite aux températures plus élevées.

Si l'on tient compte des variations qu'éprouve la cohésion par suite des changements de température, la discussion de la relation (1) donne, à propos des variations que subissent les coefficients d'élasticité de plusieurs métaux par suite des changements de température, des résultats conformes à l'observation.

4. Élie Ritter a signalé, dès 1843, une relation entre le coefficient d'élasticité, la chaleur spécifique et le coefficient de dilatation. M. Kupffer, en 1850, a traité le même sujet.

Si l'on désigne par ε l'allongement qu'éprouve l'unité de longueur d'un prisme sous un poids égal au sien, la relation indiquée est la suivante

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{CE}{2\delta},$$

en désignant par C la chaleur spécifique et en conservant les notations précédentes.

Si l'on désigne par D le poids de l'unité de volume du

prisme, le coefficient d'élasticité Q est défini par la relation

$$\varepsilon = \frac{D}{Q}.$$

La formule précédente revient à la suivante :

$$Q = \frac{CDE}{2\delta}. \tag{4}$$

M. Kupffer a vérifié cette formule par plusieurs expériences; Masson, en 1858, a indiqué également plusieurs vérifications de cette formule, fondées sur la mesure de la vitesse du son dans les corps solides (¹).

Les considérations théoriques qui ont servi à établir cette relation (4) ont paru insuffisantes; mais la relation ne subsiste pas moins comme une relation conforme à l'expérience. Il est intéressant de comparer la valeur du coefficient d'élasticité donnée par la relation (4) à la valeur de ce même coefficient d'après la théorie précédente.

Si l'on remplace, dans la relation (3), le poids du corps M par $v_0 D$, le coefficient de dilatation cubique α par 3δ, la chaleur spécifique C par 3K, la cohésion ρ peut s'écrire sous la forme

$$\rho = \frac{2}{9}\,\frac{CDE}{\delta}.$$

Si l'on admet que la cohésion soit égale à la moitié du coefficient d'élasticité, la valeur de ce coefficient est, d'après la théorie précédente,

$$Q = \frac{4}{9}\,\frac{CDE}{\delta}.$$

Cette valeur du coefficient d'élasticité ne diffère de la valeur

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. LIII, p. 257; 1858.

donnée par la relation (4) que par la substitution du coefficient $\frac{4}{9}$ au coefficient $\frac{1}{2}$.

On a insisté déjà sur le caractère de la relation (3); cette relation doit être considérée comme une loi limite. Il suffit d'observer que des théories, d'origines très diverses, conduisent à des relations à peu près équivalentes.

5. Lorsque la chaleur spécifique sous pression constante est égale au triple de la chaleur spécifique absolue, la chaleur consommée en travail interne et externe, lorsque le corps s'échauffe sous pression constante, est égale au double de l'accroissement qu'éprouve la chaleur réellement existante à l'intérieur du corps.

Dans les corps solides, le travail extérieur est très faible par rapport au travail intérieur. Si l'on suppose que la chaleur spécifique sous pression constante C d'un corps solide soit égale à trois fois la chaleur spécifique absolue K, la chaleur absorbée en travail intérieur est sensiblement égale à $2K\,dT$, lorsque l'unité de poids du corps solide éprouve la variation de température dT sous pression constante.

Le travail intérieur a dans ce cas pour valeur

$$d\lambda = 2KE\,dT.$$

D'après la valeur de la cohésion, donnée par la relation (2), le travail intérieur, dans ce cas, a pour expression

$$(5) \qquad d\lambda = \rho\,dv.$$

Le travail intérieur est égal au produit de la cohésion par l'accroissement de volume.

Cette expression du travail intérieur manque évidemment de généralité. Si l'on considère l'eau à zéro, par exemple, la cohésion ρ, définie par la relation (1), est une quantité essentiellement positive; l'accroissement infiniment petit de volume

dv est une quantité négative. La relation (5) conduirait donc à admettre que, dans la dilatation de l'eau, sous pression constante, à partir de zéro, la chaleur consommée en travail intérieur doit être négative. On a vu précédemment que la chaleur consommée en travail intérieur dans ces conditions est égale à environ 0,6 pour une élévation de température de 1 degré.

L'expression du travail intérieur, représentée par la relation (5), ne convient donc que dans certains cas particuliers, lorsqu'il s'agit, par exemple, de certains corps solides.

L'expression précédente du travail intérieur convient au cas limite, où la chaleur spécifique des corps solides est égale au triple de la chaleur spécifique absolue.

6. La valeur de la cohésion, qui se rapporte à ce cas limite, conduit à une conséquence relative à la valeur du volume invariable occupé par les atomes.

La cohésion est définie par la relation générale

$$[illegible]$$

Pour le cas particulier qui nous occupe, la cohésion a pour valeur

$$[illegible]$$

[illegible] température absolue qui correspond [illegible] température [illegible] on déduit de ces [illegible]

$$[illegible]$$

[illegible] que le [illegible] à [illegible] ou à [illegible]

[illegible]

Ainsi, le coefficient de dilatation des corps solides, à l'état limite que nous considérons ici, est inférieur au coefficient de dilatation des gaz parfaits. Cette propriété est conforme à l'observation.

En outre, le coefficient de dilatation des corps solides, à cet état particulier, est d'autant plus grand que le volume occupé par les atomes est une fraction plus petite du volume apparent du corps.

La relation précédente permet de calculer le volume invariable occupé par les atomes d'un corps solide, lorsque le corps solide se trouve dans les conditions définies précédemment, c'est-à-dire lorsque la chaleur spécifique du corps solide est égale au triple de la chaleur spécifique absolue.

Si l'on applique la relation (1) aux corps solides qui figurent dans le Tableau de la page 558, on trouve les valeurs suivantes pour la fraction $\frac{\psi}{v_0}$ ou pour le rapport du volume occupé par les atomes au volume apparent du corps à la température de la glace fondante.

MÉTAUX.	FRACTION du volume apparent occupé par les atomes.
Or................	0,987
Argent............	0,984
Platine...........	0,992
Cuivre............	0,986
Fer...............	0,990

Pour les divers métaux que renferme ce Tableau, le volume interatomique est une fraction du volume du corps comprise entre 0,008 et 0,016.

On admet depuis longtemps, pour les gaz, l'existence d'un

dv est une quantité négative. La relation (5) conduirait donc à admettre que, dans la dilatation de l'eau, sous pression constante, à partir de zéro, la chaleur consommée en travail intérieur doit être négative. On a vu précédemment que la chaleur consommée en travail intérieur dans ces conditions est égale à environ 0,6 pour une élévation de température de 1 degré.

L'expression du travail intérieur, représentée par la relation (5), ne convient donc que dans certains cas particuliers, lorsqu'il s'agit, par exemple, de certains corps solides.

L'expression précédente du travail intérieur convient au cas limite, où la chaleur spécifique des corps solides est égale au triple de la chaleur spécifique absolue.

6. La valeur de la cohésion, qui se rapporte à ce cas limite, conduit à une conséquence relative à la valeur du volume invariable occupé par les atomes.

La cohésion est définie par la relation générale

$$\mathrm{KTE} = \tfrac{1}{2}\rho(v - \psi).$$

Dans le cas particulier qui nous occupe, la cohésion a pour valeur

$$\rho = \frac{2\,\mathrm{KE}}{v_0 \alpha}.$$

Si l'on désigne par T_0 la température absolue qui correspond à la température de la glace fondante, on déduit de ces deux relations

$$\frac{\psi}{v_0} = 1 - \alpha T_0.$$

Le rapport $\frac{\psi}{v_0}$ est nécessairement positif; cela exige que le coefficient de dilatation cubique soit inférieur à $\frac{1}{T_0}$ ou à $\frac{1}{273}$, c'est-à-dire au coefficient de dilatation des gaz parfaits.

Ainsi, le coefficient de dilatation des corps solides, à l'état limite que nous considérons ici, est inférieur au coefficient de dilatation des gaz parfaits. Cette propriété est conforme à l'observation.

En outre, le coefficient de dilatation des corps solides, à cet état particulier, est d'autant plus grand que le volume occupé par les atomes est une fraction plus petite du volume apparent du corps.

La relation précédente permet de calculer le volume invariable occupé par les atomes d'un corps solide, lorsque le corps solide se trouve dans les conditions définies précédemment, c'est-à-dire lorsque la chaleur spécifique du corps solide est égale au triple de la chaleur spécifique absolue.

Si l'on applique la relation (1) aux corps solides qui figurent dans le Tableau de la page 558, on trouve les valeurs suivantes pour la fraction $\frac{\psi}{v_0}$ ou pour le rapport du volume occupé par les atomes au volume apparent du corps à la température de la glace fondante.

MÉTAUX.	FRACTION du volume apparent occupé par les atomes.
Or	0,987
Argent	0,984
Platine	0,992
Cuivre	0,986
Fer	0,990

Pour les divers métaux que renferme ce Tableau, le volume interatomique est une fraction du volume du corps comprise entre 0,008 et 0,016.

On admet depuis longtemps, pour les gaz, l'existence d'un

état limite, caractérisé par l'absence de travail intérieur : à l'état gazeux parfait, la chaleur spécifique sous volume constant se confond avec la chaleur spécifique absolue.

Les considérations précédentes conduisent également à admettre, pour les corps solides, l'existence d'un second état limite : à l'état solide parfait, la chaleur spécifique sous pression constante est égale au triple de la chaleur spécifique absolue, les forces intérieures conservent des valeurs constantes lorsque le corps solide est chauffé sous une pression invariable.

Ces deux états particuliers que peut affecter la matière, soumise à une pression constante, sont situés aux deux extrémités de l'échelle des températures. Sous chacun de ces états particuliers, la matière semble présenter un ensemble de propriétés plus simples que dans les divers états intermédiaires.

FIN.

TABLE DES MATIÈRES.

Pages.

PRÉFACE I

PREMIÈRE PARTIE.

CHAP. I. THERMOMÉTRIE. — Température. — Échelle des températures. — Thermomètres à mercure, à air. — Dilatation des corps solides et liquides. — Courbes de dilatation. — Coefficients de dilatation. — Loi de proportionnalité. — Comparaison des thermomètres 5

CHAP. II. LES GAZ. — Compressibilité des gaz. — Dilatation des gaz sous pression constante et sous volume constant. — Recherches de Regnault. — Corrélations des propriétés des gaz 29

CHAP. III. CALORIMÉTRIE. — Chaleurs spécifiques des solides et des liquides. — Chaleurs spécifiques des gaz sous pression constante et sous volume constant. — Transformations adiabatiques. — Théorème de Reech. — Loi de Laplace. — Briquet à air. — Vitesse du son.. 51

CHAP. IV. ÉQUIVALENT MÉCANIQUE DE LA CHALEUR. — Travail et force vive. — Frottement. — Mesure de l'équivalent mécanique de la chaleur. — Frottement des liquides. — Écrasement du plomb. — Écoulement de l'eau 75

CHAP. V. CHALEUR DE TRANSFORMATION. — Travail externe. — Cycles fermés. — Cycles réversibles et irréversibles. — Chaleur interne. — Décomposition des cycles. — Décomposition d'une transformation élémentaire 97

Pages.

CHAP. VI. LES GAZ PARFAITS. — Travail intérieur des gaz. — Gaz parfaits. — Détermination de l'équivalent mécanique de la chaleur : méthode de Mayer. — Compression brusque des gaz. — Machines à air chaud. — Mouvement des projectiles dans les armes à feu.. 119

CHAP. VII. TRANSFORMATIONS ISODYNAMIQUES. — Loi de Hirn. — Effets thermiques de la détente isodynamique. — Variation de la chaleur interne. — Conséquences relatives à l'équivalent mécanique de la chaleur.. 145

CHAP. VIII. THÉORÈME DE CARNOT. — Cycle de Carnot : coefficient économique. — Théorème de Carnot. — Extension aux cycles fermés réversibles. — Coefficient économique maximum. — Rendement spécifique des machines.. 155

CHAP. IX. SADI CARNOT : SON OEUVRE. — *Réflexions sur la puissance motrice du feu.* — Travaux de M. Clausius. — Notes inédites de S. Carnot. — L'expérience et la théorie.............................. 175

CHAP. X. APPLICATIONS DU THÉORÈME DE CARNOT. — Chaleur de dilatation. — Chaleur spécifique sous volume constant. — Variations des chaleurs spécifiques. — Loi de Dulong et Petit. — Effets thermiques produits par la compression des liquides et la traction des solides.. 191

CHAP. XI. VAPORISATION. — Chaleur de vaporisation. — Application du théorème de Carnot à la vaporisation. — Densité de la vapeur d'eau saturée. — Chaleur externe et chaleur interne de vaporisation. — Relation entre les tensions de vapeurs des liquides... 219

CHAP. XII. CHALEURS SPÉCIFIQUES DES VAPEURS. — Chaleurs spécifiques des vapeurs sous pression constante et sous volume constant. — Chaleurs spécifiques des vapeurs saturées. — Température d'inversion. — Transformations adiabatiques des vapeurs saturées sèches ou en contact avec le liquide. — Transformations adiabatiques des mélanges de gaz et de vapeurs saturées.............................. 241

Pages.

Chap. XIII. Machines a vapeur. — Application des propriétés précédentes aux machines à vapeur. — Indicateur de Watt. — Influence du cylindre. — Machines à vapeur saturée. — Chemise de vapeur. — Machines à vapeur surchauffée. — Détermination de l'équivalent mécanique de la chaleur........ 271

Chap. XIV. Fusion. — Application du théorème de Carnot à la fusion. — Influence de la pression sur la température de fusion. — Chaleur de fusion. — Solidification........ 301

Chap. XV. Dissolution. — Dissolution dans un liquide volatil. — Chaleur de dissolution. — Mélange de deux liquides volatils. — Dissolution des gaz dans les liquides........ 313

Chap. XVI. Cycles irréversibles. — Propriétés fondamentales des cycles fermés irréversibles. — Cycles fermés irréversibles et isothermiques. — Applications à la vaporisation et à la fusion. — Sens des changements d'état irréversibles. — Applications........ 339

Chap. XVII. Cycles irréversibles (*suite*). — Vaporisation d'un même corps à l'état solide et à l'état liquide. — Triple point. — Différence de tension des vapeurs émises par un même corps, à la même température sous deux états. — Différence des températures de fusion d'un corps solide sous deux états. — Dissolution : un liquide volatil ou plusieurs liquides volatils........ 365

Chap. XVIII. Dissociation. — Systèmes hétérogènes. — Dissociation du carbonate de chaux. — Application du théorème de Carnot. — Alliages d'hydrogène. — Efflorescence et déliquescence. — Dissociation des chlorures ammoniacaux. — Transformations allotropiques. — Systèmes homogènes........ 403

DEUXIÈME PARTIE.

Introduction........ 417

Chap. XIX. Chaleur spécifique absolue. — Définition de la chaleur

Pages.

spécifique absolue. — Gaz parfaits. — La chaleur spécifique absolue est indépendante de l'état physique, de la densité et de la température 449

Chap. XX. Chaleur et lumière. — Réduction du théorème de Carnot aux principes de la Mécanique générale. — La chaleur considérée comme mouvement vibratoire. — Chaleur de transformation élémentaire. — Travail intérieur sous volume constant........ 457

Chap. XXI. Loi de Dulong et Petit. — Énoncé de M. Clausius. — Corps simples et corps composés. — Applications. — Coefficient de détente des combinaisons gazeuses. — Travail intérieur dans la dilatation des gaz sous pression constante. — Travail intérieur dans la détente adiabatique des gaz. — Comparaison des gaz et des solides........ 469

Chap. XXII. Mouvement stationnaire. — Théorème de M. Clausius. — Théorie des gaz de Bernoulli. — Viriel intérieur. — Travail intérieur........ 485

Chap. XXIII. Pression interne. — Formule de M. Hirn. — Continuité de l'état liquide et de l'état gazeux. — Formule de M. Clausius. — Point critique. — La cohésion des solides et le coefficient d'élasticité. — Expression du travail intérieur. — Volume des atomes... 497

Note A. — Sur la théorie vibratoire de la chaleur 515

Note B. — Sur la réduction du théorème de Carnot aux principes de la Mécanique générale........ 523

Note C. — Sur le coefficient de détente des gaz........ 525

Note D. — Sur la chaleur spécifique des corps solides........ 529

Note E. — Sur le rapport des chaleurs spécifiques des gaz........ 531

Note F. — Sur le travail intérieur dans les solides........ 539

Note G. — Sur la continuité de l'état liquide et de l'état gazeux.. 543

Note H. — Sur la cohésion des corps solides........ 549

10170 Paris. — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, quai des Augustins, 55.